

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

## **Vliv tepelného zpracování na superelasticitu slitiny TiNi**

Effect of heat treatment on superelasticity of TiNi alloy

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2016

Bc. Michal Štencek

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Michal Štencek**  
Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství  
Studijní obor: 3911T036 Progresivní technické materiály  
Téma: **Vliv tepelného zpracování na superelasticitu slitiny TiNi**  
**Effect of heat treatment on superelasticity of TiNi alloy**  
Jazyk vypracování: čeština

### *Zásady pro vypracování:*

1. Úvod
2. Rozbor problematiky
  - charakteristika slitiny TiNi, možnosti tepelného zpracování slitiny, vliv precipitace stárnutím na projevy SME a superelasticity, mechanismy účinků
3. Experimentální část - příprava zkušebního materiálu tepelným zpracováním, fázově strukturní analýza, stanovení mikrotvrdosti
4. Vyhodnocení výsledků, diskuse
5. Závěr

### *Seznam doporučené odborné literatury:*

1. OTSUKA K., WAYMAN C.M.: Physical metallurgy of TiNi-based shape memory alloys. Progress in Materials Science, 50, 2005, s.511–678
2. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications. Ed. by Brailovski V. et al., Published by ETS, Université du Québec, CANADA, Montreal 2003, 844 s. ISBN 2-921145-42-1
3. KURSA, M. a kol.: Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik. VŠB-TU Ostrava, prosinec 2005. ISBN 80-248-0894-3
4. Odborné publikace v časopisech Progress in Material Science, Acta Materialia aj.

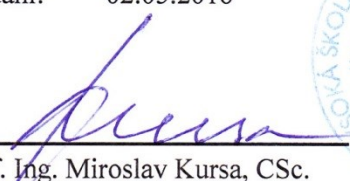
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

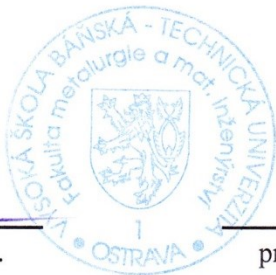
Vedoucí diplomové práce: **doc. Dr. Ing. Monika Losertová**


Konzultant diplomové práce: Ing. Ondřej Štefek

Datum zadání: 30.11.2015

Datum odevzdání: 02.05.2016

  
prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.  
vedoucí katedry



  
prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.  
děkanka fakulty

# **Zásady pro vypracování diplomové práce**

## **I.**

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

## **II.**

### Uspořádání diplomové práce:

- |  |                              |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list                              | 6. Obsah DP                  |
| 2. Originál zadání DP                        | 7. Textová část DP           |
| 3. Zásady pro vypracování DP                 | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení     | 9. Přílohy                   |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |                              |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). V případě, kdy zadání DP vychází ze spolupráce se subjekty mimo VŠB -TU Ostrava a řešení studenta, týkající se citlivých dat spolupracujícího subjektu, je zpracováno v samostatné zprávě, tak zveřejněná část DP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran a celkový rozsah DP bude min. 45 stran.

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno.



Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

### III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*  
*Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství*  
*Katedra . . . . .*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

### IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2015/2016.

Ostrava 2. 11. 2015

  
**Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.**  
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství  
VŠB-TU Ostrava



# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́доміі, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́доміі, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

**Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.**

V Ostravě ..... 2.5.2016

.....  
podpis (jméno a příjmení studenta)

## **Poděkování**

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce paní doc. Dr. Ing. Monice Losertové za vstřícný přístup, cenné rady, podněty a v neposlední řadě také za čas, který mi věnovala při tvorbě této práce.

Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Ondřeji Štefkovi za pomoc a praktické rady při většině prováděných laboratorních měření, zejména při přípravě povrchů experimentálních vzorků a měření mikrotvrdosti.

Velké poděkování patří také paní Ing. Kateřině Konečné, za pomoc při nafocení a stanovení konkrétního chemického složení jednotlivých strukturních elementů na skenovacím elektronovém mikroskopu.

## **Abstrakt**

Hlavním cílem předložené diplomové práce je studium vlivu tepelného zpracování na superelasticitu a tvarově paměťové projevy NiTi slitin, a to jak v teoretické, tak experimentální části. Teoretická část je zaměřena na obecnou charakteristiku, mechanické i fyzikální vlastnosti, korozní odolnost, biokompatibilitu, metody výroby a možné způsoby využití. Experimentálním materiálem je slitina NiTi o 50,7 at. % Ni. Konkrétně je sledován dopad procesu žíhání (600 °C) a stárnutí při různých teplotách (250-500 °C) na výslednou mikrostrukturu a od ní se odvíjející vlastnosti materiálu. K tomu je využito optické mikroskopie, SEM, EDX analýzy a měření mikrotvrdosti. Veškeré výsledky jsou detailně shrnuty a probrány v diskuzi.

## **Klíčová slova**

NiTi slitiny, SME, SE, žíhání, stárnutí,  $Ti_2Ni$  fáze, precipitáty  $Ti_3Ni_4$

## **Abstract**

The main object of this thesis is the study of the influence of the heat treatment on superelasticity and shape memory behavior of NiTi alloys, both in theoretical and experimental part. The theoretical part is focused on general characteristics, mechanical and physical properties, corrosion resistance, biocompatibility, manufacturing methods and possible applications. NiTi alloy of 50,7 at. % Ni was used as an experimental material. Especially, the impact of the process of annealing (600 °C) and aging at different temperatures (250-500 °C) on the resulting microstructure and material properties is investigated. The research methods of optical and scanning electron microscopies, EDX analysis and microhardness test are used to evaluate heat treatment effect. All results are summarized and discussed in detail in the discussion.

## **Key words**

NiTi alloys, SME, SE, annealing, aging,  $Ti_2Ni$  phase,  $Ti_3Ni_4$  precipitates



# Obsah

1. Úvod .....	10
2. NiTi – Nitinol .....	11
2.1 Charakteristika a vlastnosti .....	11
2.1.1 Binární fázový diagram pro systém Ni-Ti.....	12
2.2 Tvarově paměťový efekt a superelasticita .....	15
2.2.1 Martenzitická transformace.....	16
2.2.2 Jednocestný tvarově paměťový jev .....	20
2.2.3 Dvoucestný tvarově paměťový jev .....	21
2.2.4 Superelasticita .....	22
2.3 Korozní vlastnosti a pasivace.....	23
2.4 Výroba .....	24
2.5 Využití a aplikace .....	25
3. Tepelné zpracování NiTi .....	27
3.1 Žihání NiTi .....	28
3.1.1 Žihání a superelasticita.....	28
3.1.2 Žihání a precipitační reakce .....	31
3.1.3 Žihání a transformační teploty .....	32
3.1.4 Žihání a opakované zatěžování .....	33
3.2 Stárnutí NiTi .....	36
3.2.1 Stárnutí a precipitační procesy .....	36
3.2.2 Stárnutí a superelasticita.....	38
3.2.3 Stárnutí a transformační teploty .....	40
3.3 Shrnutí vlivu tepelně-mechanického zpracování .....	41
4. Experimentální část .....	43
4.1 Experimentální materiál.....	43
4.1.1 Charakteristika a vlastnosti .....	43

4.1.2 Tepelné zpracování vzorků .....	44
4.2 Experimentální podmínky, mikrotvrdost .....	45
4.2.1 Metalografický výbrus .....	45
4.2.2 Studium mikrostruktury .....	47
4.2.3 Mikrotvrdost.....	47
4.2.4 Fázová analýza .....	48
4.3 Výsledky experimentální části .....	48
4.3.1 Výchozí materiál .....	49
4.3.2 Výchozí materiál po žíhání při 600 °C.....	53
4.3.3 Žíhání a stárnutí při 250 °C .....	59
4.3.4 Žíhání a stárnutí při 270 °C .....	63
4.3.5 Žíhání a stárnutí při 290 °C .....	65
4.3.6 Žíhání a stárnutí při 300 °C .....	70
4.3.7 Žíhání a stárnutí při 350 °C .....	74
4.3.8 Žíhání a stárnutí při 400 °C .....	76
4.3.9 Žíhání a stárnutí při 450 °C .....	81
4.3.10 Žíhání a stárnutí při 500 °C .....	84
4.3.11 Mikrotvrdost.....	87
4.4 Vyhodnocení a diskuze .....	88
5. Závěr.....	92
6. Seznam použité literatury, zdroje .....	94
Přehled použitých značek, veličin a jejich jednotek.....	98

# 1. Úvod

Materiály s jevem tvarové paměti (z angl. SMA – Shape Memory Alloys) jsou bezesporu velice specifickou skupinou materiálů s výjimečnými vlastnostmi. Jejich unikátnost není, jako je tomu např. u některých moderních slitin, v ohromných hodnotách pevnosti, tažnosti, případně odolnosti vůči vysokým teplotám, ale je spojena zejména s tvarově paměťovými projevy, jako jsou jednocestný tvarově paměťový efekt, dvoucestný tvarově paměťový efekt a superelastická.

Ačkoli by se mohlo zdát, že jsou SMA materiály novými, objevenými teprve nedávno, není tomu tak, známe je již celá desetiletí. Jejich masivnějšímu rozšíření mezi veřejnost však bránila poměrně složitá výroba těchto materiálů a také přesné pochopení a objasnění projevů tvarové paměti, které trvalo celou řadu let. Proto byly slitiny s tvarovou pamětí zpočátku spojené jen s výzkumnými pracovišti a vojenským průmyslem. V dnešní době je již definována celá řada materiálů, u kterých jsou tyto projevy ve větší či menší míře pozorovány. Jedná se např. o systémy na bázi Au-Cd, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Fe-Mn-Si a spoustu dalších, nicméně jako nejvýznamnější považujeme binární slitiny na bázi Ni-Ti, běžně nazývané jako Nitinol. Tento materiál není unikátní jen z pohledu tvarově paměťového chování, ale vyznačuje se také dobrými mechanickými vlastnostmi a zejména výbornou korozní odolností a s ní spojenou biokompatibilitou. Pro tyto vlastnosti jsou Nitinol dnes využívány především v medicíně, konkrétně v oblastech jako stomatologie, ortopedie či kardiochirurgie.

Právě z důvodu perspektivnosti a zajímavosti daného materiálu je i tato diplomová práce zaměřena na slitinu NiTi. Hlavní řešenou problematikou, avšak pochopitelně ne jedinou, je dopad tepelného zpracování na superelasticitu (pseudoelasticitu) a celkově na tvarově paměťové chování vůbec. Přesný průběh a detailní charakteristiky tohoto chování nejsou naprosto stálé a neměnné, závisí silně na mnoha faktorech, jako jsou mikrostruktura materiálu, chemické složení, případně i na mikročistotě slitiny. Jedním z klíčových parametrů, které mají zásadní vliv na výslednou mikrostrukturu, je aplikované tepelné zpracování. Proto se jím předložená diplomová práce zabývá jak v teoretické tak především v praktické části. Nicméně, chceme-li diskutovat dopad tepelného zpracování na změny tvarově paměťových charakteristik, je nezbytné znát jejich princip a podstatu a právě z tohoto důvodu je úvodní část této práce věnována také detailnímu rozboru tvarově paměťových projevů.



## 2. NiTi – Nitinol

### 2.1 Charakteristika a vlastnosti

Slitinu na bázi NiTi, běžně nazývanou také jako Nitinol, řadíme do skupiny materiálů s tvarovou pamětí (z angl. SMA – Shape Memory Alloys), někdy také označovaných jako „inteligentní materiály“ (z angl. „smart alloys“). Z hlediska mřížky a struktury spadá daná slitina do oblasti intermetalických sloučenin. Chemické složení se pohybuje v rozmezí 49-51 at. % Ni [1]. Mimo projevy tvarové paměti stojí za zmínku také velmi dobrá korozní odolnost a biokompatibilita, které jsou způsobeny podobně, jako i u jiných slitin na bázi Ti, vznikem ať už přirozeně nebo uměle vytvořené oxidické vrstvy  $\text{TiO}_2$ .

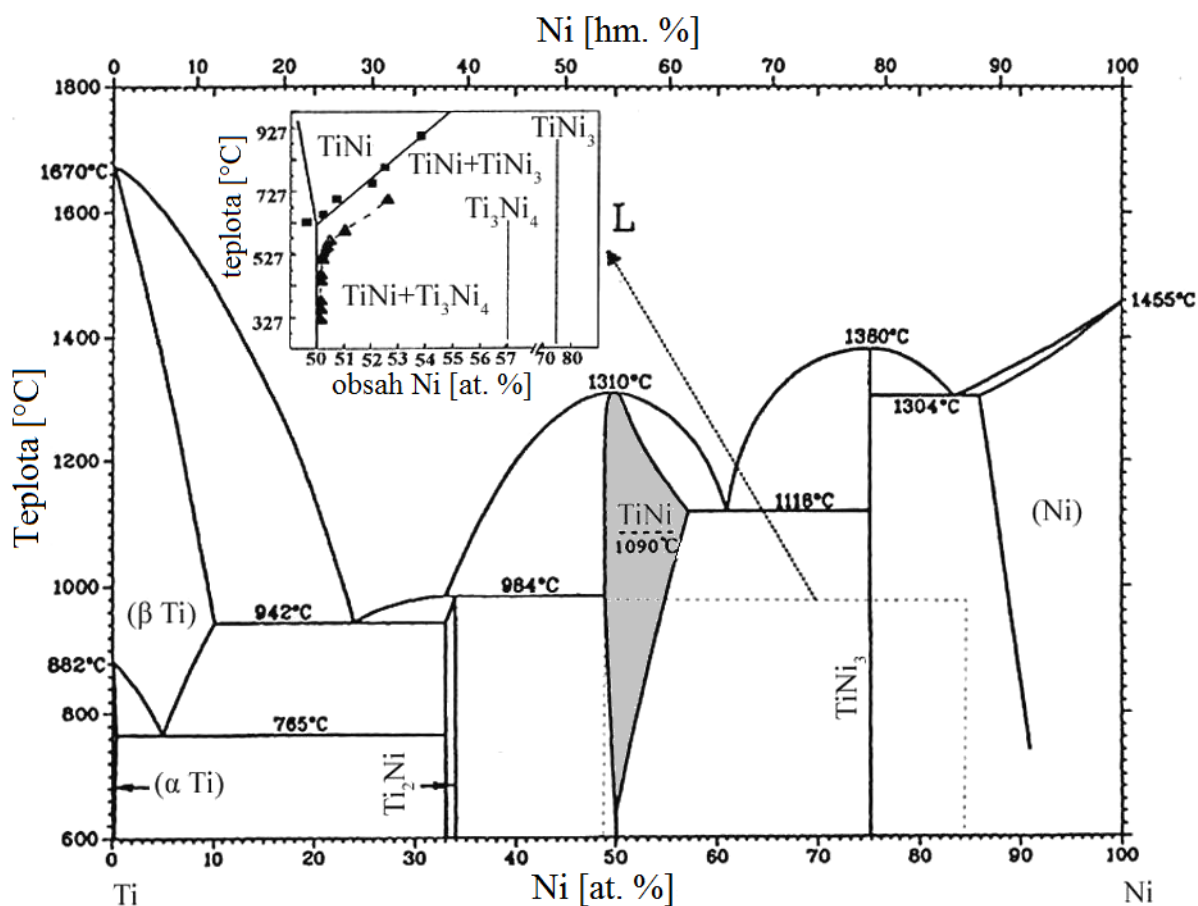
**Tab. 1** Vybrané fyzikální a mechanické vlastnosti NiTi [1, 2]

Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Fyzikální		
Teplota tavení - $T_M$	[°C]	1240-1310
Hustota - $\rho$	[g·cm <sup>-3</sup> ]	6,4-6,5
Tepelná vodivost - $\lambda$ (při 293 K)	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	10-18
<i>austenit</i>	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	18
<i>martenzit</i>	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	8,6
Koeficient tepelné roztlačnosti - $\alpha$	10 <sup>-6</sup> ·[K <sup>-1</sup> ]	6,6-10
<i>austenit</i>	10 <sup>-6</sup> ·[K <sup>-1</sup> ]	10-11
<i>martenzit</i>	10 <sup>-6</sup> ·[K <sup>-1</sup> ]	6,6
Transformační entalpie - $H_{tr}$	[J·Kg <sup>-1</sup> ]	(19-28)·10 <sup>3</sup>
Mechanické		
Mez kluzu - $R_e$	[MPa]	410
<i>austenit</i>	[MPa]	100-800
<i>martenzit</i>	[MPa]	50-300
Mez pevnosti - $R_m$	[MPa]	800-1500
<i>martenzit</i>	[MPa]	700-1100 (žíhaný) 1300-2000 (nežíhaný)
Prodloužení při přetržení - $A$	[%]	30-50
<i>austenit</i>	[%]	15-20
<i>martenzit</i>	[%]	20-60
Youngův modul - $E$	[GPa]	70-98
Smykový modul - $G$ (austenit)	[GPa]	27
Poissonovo číslo - $\nu$	[-]	0,3
Elektrické		
Rezistivita - $\zeta$	10 <sup>-6</sup> ·[Ω·m]	0,5-1,1
<i>austenit</i>	10 <sup>-6</sup> ·[Ω·m]	1,0
<i>martenzit</i>	10 <sup>-6</sup> ·[Ω·m]	0,8

Vybrané vlastnosti NiTi jsou pro zajímavost zařazeny v Tab. 1. Konkrétní hodnoty daných vlastností je samozřejmě nutné brát jen jako orientační či průměrné, protože se silně odvíjejí od konkrétního chemického složení slitiny NiTi.

### 2.1.1 Binární fázový diagram pro systém Ni-Ti

Binární fázový diagram pro slitinu na bázi Ni-Ti, který je uveden na následujícím Obr. 1, je velice důležitým parametrem pro tepelné zpracování a zachování či modifikaci vlastností souvisejících s tvarově paměťovým jevem [1]. Mimo to je výhodný i z hlediska základního přehledu o výskytu řešené intermetalické sloučeniny NiTi.



**Obr. 1** Binární fázový diagram systému Ni-Ti (Massalski) s vyznačenou intermetalickou fází NiTi (uprostřed) a teplotami jednotlivých reakcí [3].

Při pohledu na Obr. 1 vidíme, že daná intermetalická fáze se vyskytuje v poměrně specifické oblasti, přibližně uprostřed diagramu, při obsahu 49-51 at. % Ni a pod teplotou  $\pm 1310$  °C. Hodnota přesného chemického složení a teploty se samozřejmě může mírně lišit napříč různými autory a zdroji. Zajímavé, respektive důležité, jsou také okolní oblasti fáze NiTi. Obecně lze říci, že již při velmi malém odklonu ve složení, ať už směrem doleva nebo doprava, se nám v materiálu bude vyskytovat určité procento fází  $Ti_2Ni$  či  $TiNi_3$ . V diagramu se vyskytuje celá řada reakcí, které jsou přehledně shrnuty v Tab. 2.

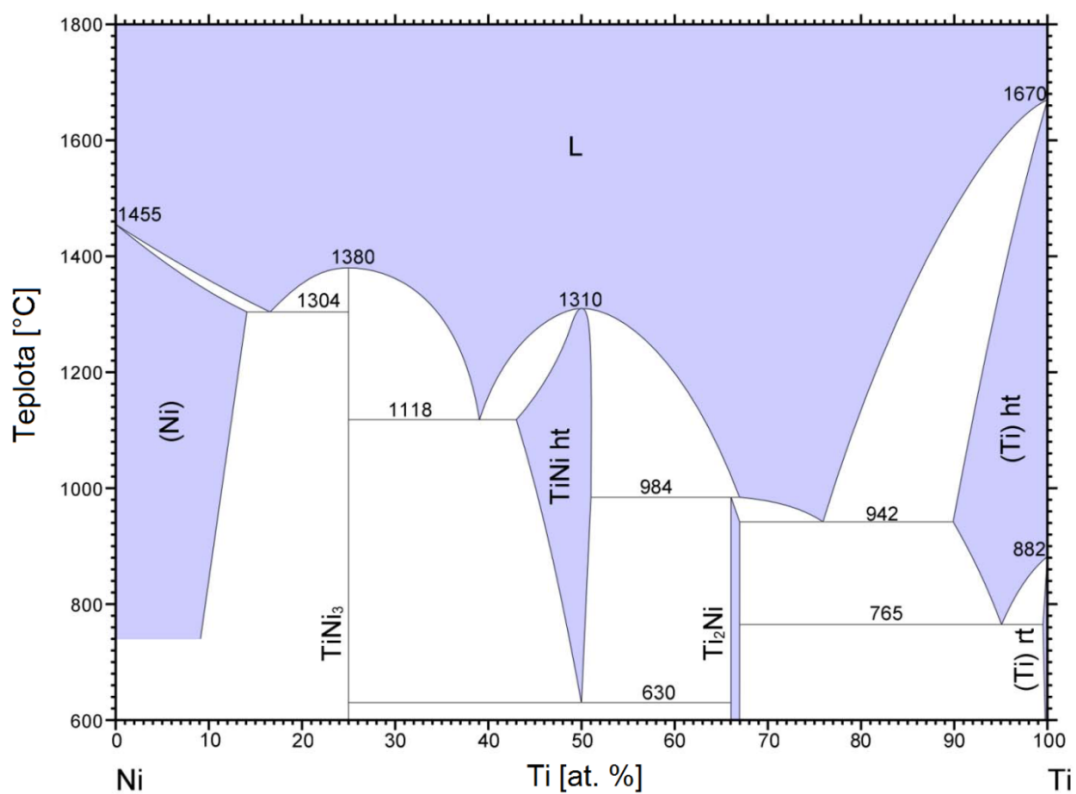
**Tab. 2** Reakce v binárním systému Ni-Ti [1]

Reakce	Teplota [°C]	Typ
$L \leftrightarrow (\beta Ti) + Ti_2Ni$	942	eutektická
$L + TiNi \leftrightarrow Ti_2Ni$	984	peritektická
$L \leftrightarrow TiNi + TiNi_3$	1118	eutektická
$L \leftrightarrow TiNi_3 + (Ni)$	1304	eutektická
$(\beta Ti) \leftrightarrow (\alpha Ti) + Ti_2Ni$	765	eutektoidní
$TiNi \leftrightarrow Ti_2Ni + TiNi_3$	630	eutektoidní
$L \leftrightarrow TiNi$	1310	kongruentní
$L \leftrightarrow TiNi_3$	1380	kongruentní
$\beta Ti \leftrightarrow \alpha Ti$	882	alotropická přeměna

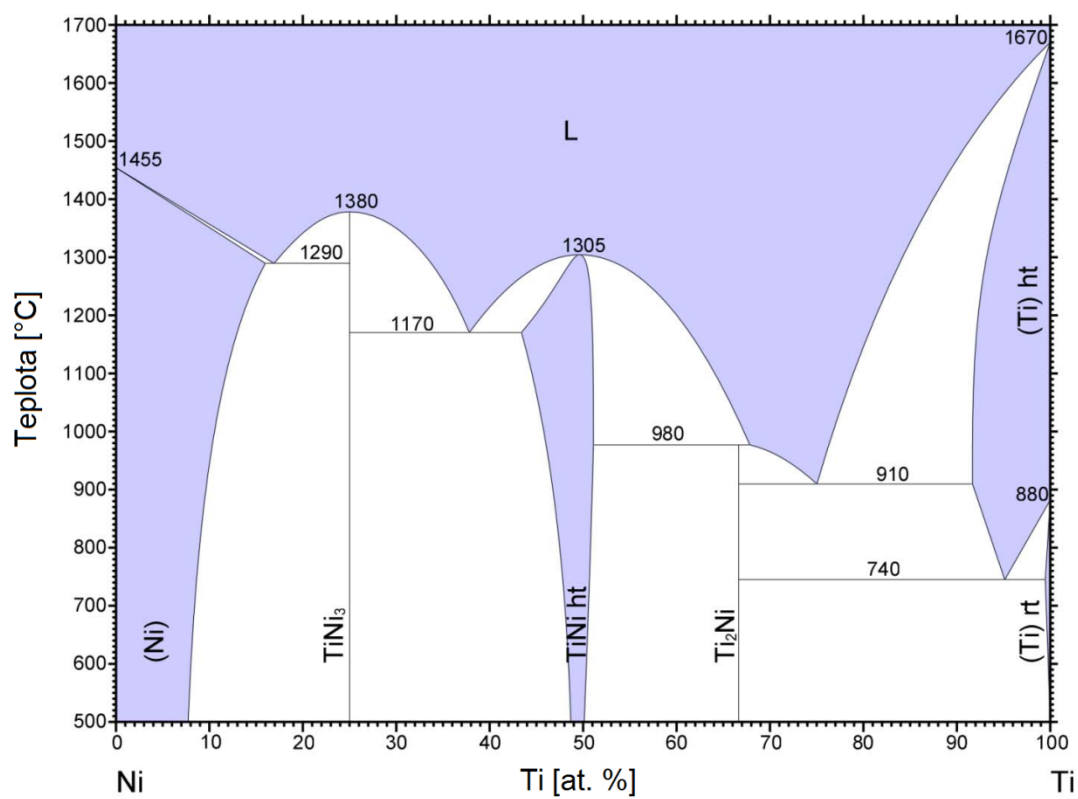
Binární diagram uvedený na Obr. 1 můžeme v současnosti označit jako nejpoužívanější, nicméně, existuje několik dalších variant pro systém Ni-Ti, které byly v průběhu let publikovány různými autory. Jednotlivé diagramy (Obr. 2-4) se mezi sebou mnohdy zásadně liší a to jak velikostmi oblastí výskytu jednotlivých fází, tak teplotami probíhajících reakcí, a to, v některých případech, až o několik desítek stupňů Celsia. Murray (Obr. 2) dokonce předpokládá výskyt čistě intermetalické fáze NiTi jen do teplot okolo 630 °C, zatímco novější diagramy (Obr. 3 a 4) mají trend naprosto odlišný, oblast existence dané fáze se pohybuje k teplotám až 500 °C a z charakteru křivek lze usoudit, že fáze existenčně zasahuje ještě k nižším teplotám, avšak to již v diagramech zachyceno není.

Nelze tedy přesně určit, který z diagramů je naprosto správný a odpovídá reálnému chování tohoto systému. Výsledky a věrohodnost těchto diagramů se samozřejmě odvíjí od preciznosti měření, použitého instrumentálního vybavení, výpočtů, přesného chemického složení použitých vzorků apod.

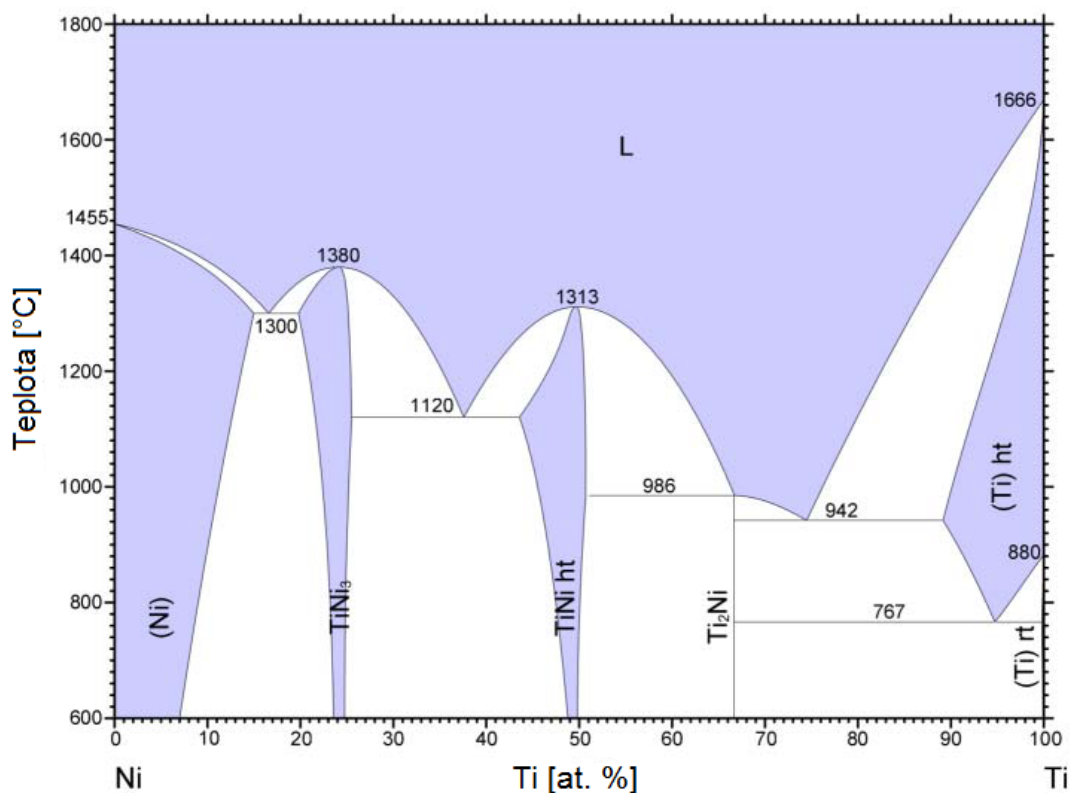




**Obr. 2** Binární fázový diagram systému Ni-Ti dle J. L. Murraye (1990) [3].



**Obr. 3** Binární fázový diagram systému Ni-Ti dle Haiyana a Zhanpenga (1993) [4].



**Obr. 4** Binární fázový diagram systému Ni-Ti dle Bellena, Hari Kumara a Wollantse (1996) [5].

## 2.2 Tvarově paměťový efekt a superelasticitá

Jako tvarově paměťový efekt, někdy také SME (z angl. Shape Memory Effect), považujeme schopnost materiálu vrátit se do určitého, předem definovaného tvaru nebo velikosti poté, co byl vystaven příslušnému tepelnému zpracování. Obecně jsou tyto materiály plasticky deformovány při relativně nízké teplotě a následně po expozici při vyšší teplotě se vracejí do původního tvaru, který měly před deformací [6].

### Historie jevu tvarové paměti

Jako objevitele tvarové paměti považujeme švédského fyzika Arneho Ölandera, který se v roce 1932 zabýval studiem slitiny Au-47,5Cd, u které pozoroval chování podobné gumě (angl. „rubberlike behavior“). Toto chování však bylo vysvětleno až mnohem později, když se touto slitinou zabývali v roce 1951 Chang a Read, kteří toto „gumové chování“ přisoudili reorientaci zdvojitěné struktury martenzitu. I když se touto problematikou zabývala celá

řada dalších vědců, zájem o tento jev zůstával víceméně pouze akademický a bez většího využití [7].

Výraznější zájem o tyto materiály datujeme až na začátek 60. let, kdy byl tento jev pozorován Buehlerem a jeho kolegy u binární slitiny NiTi (cca 50 at. % Ni). Podle místa pracoviště a daných prvků tuto slitinu pojmenovali jako Nitinol (**N**ick**e**l **T**itanium **N**aval **O**rdnance **L**aboratory). Vlivem poměrně fascinujícího chování se tento materiál dostal do popředí zájmu jak vědecké komunity, tak i v inženýrské praxi. Daná slitina byla podrobena výzkumu v mnoha aspektech, jako jsou: charakteristiky fázových transformací, deformační mechanismy, jednocestný tvarově paměťový jev (SME), dvoucestný tvarově paměťový jev (TWSME), superelastická (SE), tlumící schopnost, únavové vlastnosti, korozní odolnost, biokompatibilita apod. [7].

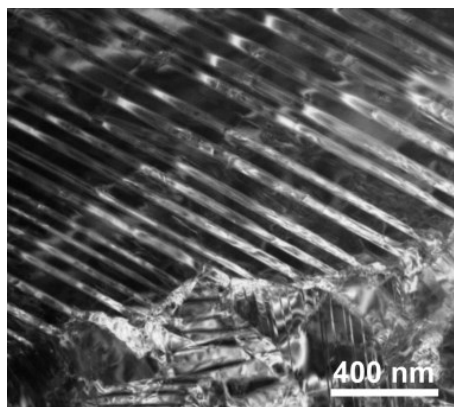
### 2.2.1 Martenzitická transformace

Jevy tvarové paměti či superelastické chování u slitiny NiTi se odvíjejí od fázové transformace austenitu (vysokoteplotní fáze) na martenzit (nizkoteplotní fáze). K této přeměně dochází typicky bezdifúzním mechanismem, tzn., atomy se pouze koordinovaně a kolektivně posunují, a to na vzdálenost menší než je meziatomová vzdálenost. Nicméně, pro zajištění jevů tvarové paměti musí daná transformace splňovat určité podmínky. Je důležité, aby byla zajištěna vratnost martenzitické přeměny, dále aby hystereze jevu nebyla příliš velká a stejně tak interval teplot jevu nesmí být příliš velký [1].

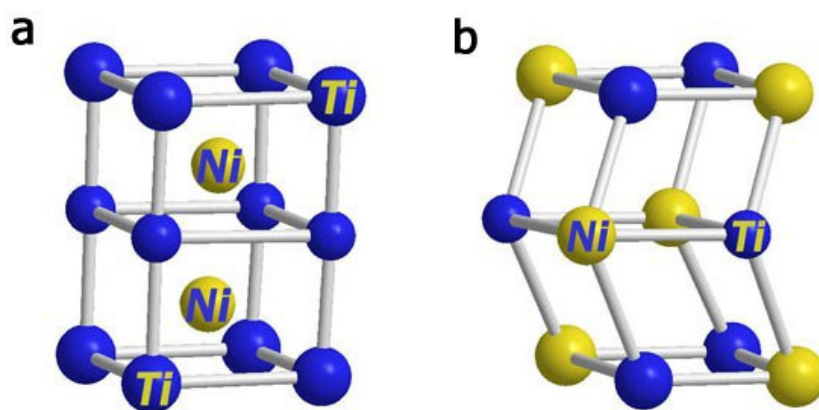
Pojmy jako austenit či martenzit jsou sice charakteristické spíše pro terminologii transformací u ocelí, avšak tato nomenklatura se používá i v případě přeměn v NiTi slitinách a obecně u neželezných kovů vůbec.

Při ochlazování tedy dochází k přeměně výchozí kubické stereocentrické mřížky (KSC) austenitu, označované jako B2 (CsCl) na monoklinickou mříž martenzitu, která je označována jako B19'. Tato přeměna není doprovázena makroskopickou změnou tvaru ani změnou chemického složení. Výsledný martenzit bývá na rozdíl od martenzitu vyskytujícího se v uhlíkových ocelích poměrně měkký a tvárný [1]. Reálný vzhled martenzitické struktury (B19') v NiTi, zachycený pomocí transmisní elektronové mikroskopie, je možné sledovat na Obr. 5. Jednotlivé elementární mřížky B2 a B19' jsou pak schematicky znázorněny na Obr. 6.





**Obr. 5** TEM snímek zdvojitěné martenzitické struktury B19' [8].



**Obr. 6** Schematické vyobrazení elementárních buněk v NiTi: (a) Austenitická fáze B2, (b) Martenzitická fáze B19' [9].

### Romboedrická R-fáze

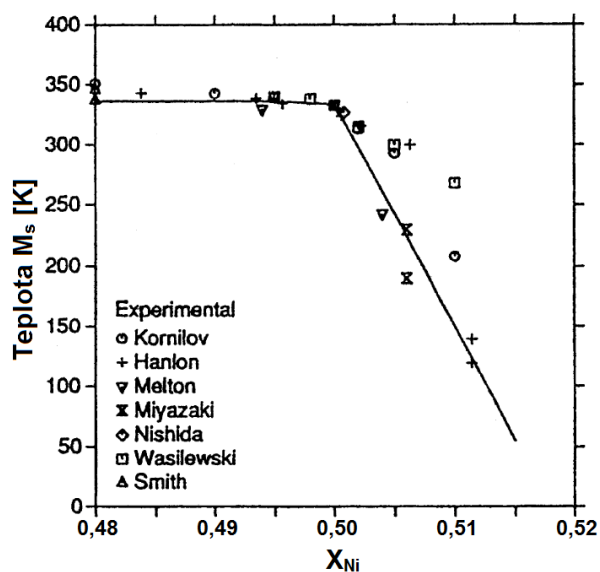
Při ochlazování vysokoteplotní austenitické fáze nemusí vždy nutně docházet k přeměně struktury  $B2 \leftrightarrow B19'$ , ale za určitých podmínek může dojít ke vzniku tzv. R-fáze. Vznik a existence této fáze byly ještě donedávna přisuzovány premartenzitické přeměně, avšak na základě experimentálních pozorování pomocí TEM bylo potvrzeno, že se daná fáze řadí k martenzitické přeměně  $B2 \leftrightarrow R$ . S výskytem R-fáze byly také pozorovány jevy tvarové paměti a superelastivity, což jen potvrzuje, že se jedná o přeměnu martenzitického typu, která může být jakousi konkurencí k přeměně  $B2 \leftrightarrow B19'$ . Vznik R-fáze je způsoben romboedrickou distorzí austenitu, která je doprovázena nízkým napětím a malou hysterezí [1].

Vznik R-fáze je většinou pozorován ve slitinách obohacených Ni, případně ve slitinách legovaných Fe a Al, které nahrazují Ni. Předpokládá se také, že R-fáze nemusí nutně vznikat najednou v celém objemu daného materiálu. Při martenzitické přeměně tedy může dojít k následujícímu sledu: mateřská fáze B2 → neuspořádaná fáze B2 → R-fáze → B19' [1].

### Základní parametry

Martenzitická transformace je pochopitelně silně závislá na teplotě. Proto rozlišujeme základní, ale velmi důležité parametry transformačních teplot, pomocí kterých můžeme danou přeměnu charakterizovat:  $A_s$  (Austenite start – Teplota počátku vzniku austenitu),  $A_f$  (Austenite finish – Teplota ukončení vzniku austenitu),  $M_s$  (Martensite start – Teplota vzniku martenzitu) a  $M_f$  (Martensite finish – Konečná teplota vzniku martenzitu). Zachování naprosto přesných hodnot těchto parametrů je poměrně složité, jelikož jsou silně závislé na chemickém složení dané slitiny, mikrostruktuře, mikročistotě a také na aplikovaném tepelně mechanickém zpracování. Z hlediska koncentrační závislosti teploty  $M_s$  bylo pozorováno, že např. změnou obsahu Ni o 0,1 at. % dochází k jejímu posunu o 10-15 °C [1].

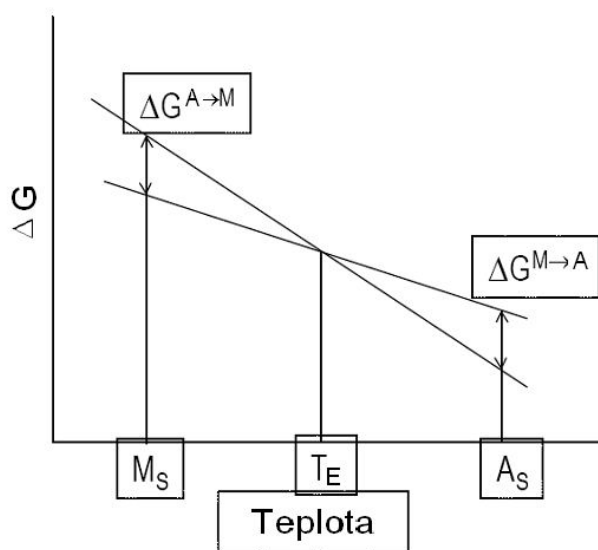
Vliv obsahu Ni na teplotu  $M_s$  ve slitině NiTi je shrnut na Obr. 7. Jednotlivé hodnoty od různých autorů byly proloženy křivkou, z jejíhož charakteru je potom patrné, že s rostoucím množstvím Ni, přibližně do oblasti ekvatomárního složení slitiny, nedochází k zásadnějším změnám teploty  $M_s$ , avšak za touto oblastí je již i velmi malý nárůst Ni ve slitině doprovázen razantním poklesem teploty  $M_s$ .



**Obr. 7** Závislost teploty  $M_s$  na obsahu Ni ve slitině NiTi; rozdílné symboly dat reprezentují jednotlivé autory [10].

## Termodynamika procesu

Ke vzniku martenzitu dochází v důsledku nižší Gibbsovy volné energie v porovnání s výchozí austenitickou (vysokoteplotní) fází. Průběh této energie pro obě fáze v závislosti na teplotě je schematicky zachycen na Obr. 8. Teplota  $T_E$  v tomto diagramu charakterizuje termodynamickou rovnováhu obou fází, kdy je rozdíl  $\Delta G$  nulový. Hodnota  $\Delta G^{A \rightarrow M}$  při teplotě  $M_s$  představuje rozdíl ve velikosti Gibbsovy volné energie nezbytné pro počátek transformace. Přeměna je pak ukončena při teplotě  $M_f$  [1].



**Obr. 8** Průběh Gibbsovy volné energie pro fázovou transformaci austenit  $\rightarrow$  martenzit [1].

Aby došlo k samovolnému průběhu transformace, je nutné, aby byla splněna podmínka [1]:

$$\Delta G < 0 \quad (2.1)$$

Pro změnu volné Gibbsovy energie  $\Delta G$  je možno napsat [1]:

$$\Delta G = \Delta E - p\Delta V - T\Delta S \quad (2.2)$$

kde  $\Delta E$  je změna celkové energie,  $p$  je tlak,  $\Delta V$  je změna objemu,  $T$  je teplota a  $\Delta S$  je změna entropie.

Pro většinu pevných látek a kapalin je za atmosférického tlaku člen  $p\Delta V$  zanedbatelný, takže rovnice (2.2) přechází do tvaru [1]:

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (2.3)$$

U vratného procesu za konstantního  $p$  odpovídá tepelná energie vyměněná mezi systémem a okolím změně entalpie ( $\Delta H$ ) systému a rovnice (2.3) může být napsána [1]:

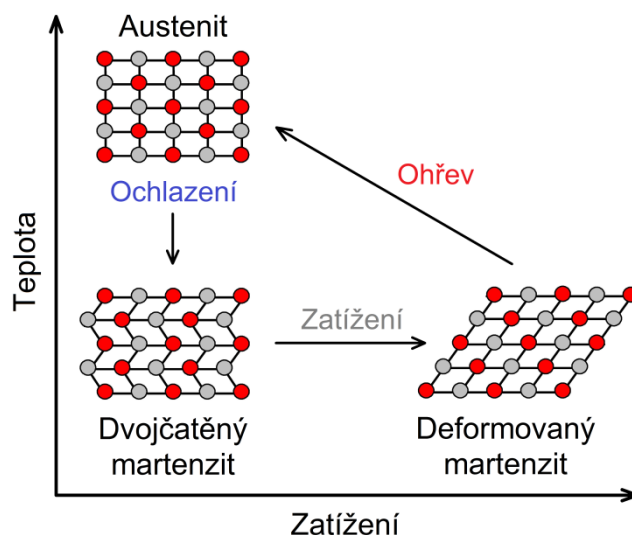
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4)$$

Detailněji se této problematice věnují autoři v [1].

### 2.2.2 Jednocestný tvarově paměťový jev

Jev jednocestné tvarové paměti lze jednoduše popsat a objasnit na tažení drátu z NiTi slitiny v martenzitickém (nizkoteplotním) stavu. Jeden konec drátu je upevněn a následně je drát natažen až za mez kluzu při pokojové teplotě. I po odtížení pak drát zůstává v prodlouženém stavu. Následný ohřev drátu nad teplotu transformace  $A_s$  slitiny vyvolá okamžitý návrat jeho délky do původního stavu. Ochladíme-li tento drát pod teplotu transformace  $M_s$ , případně  $M_f$ , nedochází již k žádné makroskopické změně tvaru [6].

Podstatou tohoto jevu je tedy fázová transformace austenit  $\leftrightarrow$  martenzit, které je docíleno pomocí změny aplikované teploty. Schematický průběh tohoto jevu lze pozorovat na Obr. 9. Detailní rozbor této transformace je situován v části 2.2.1.



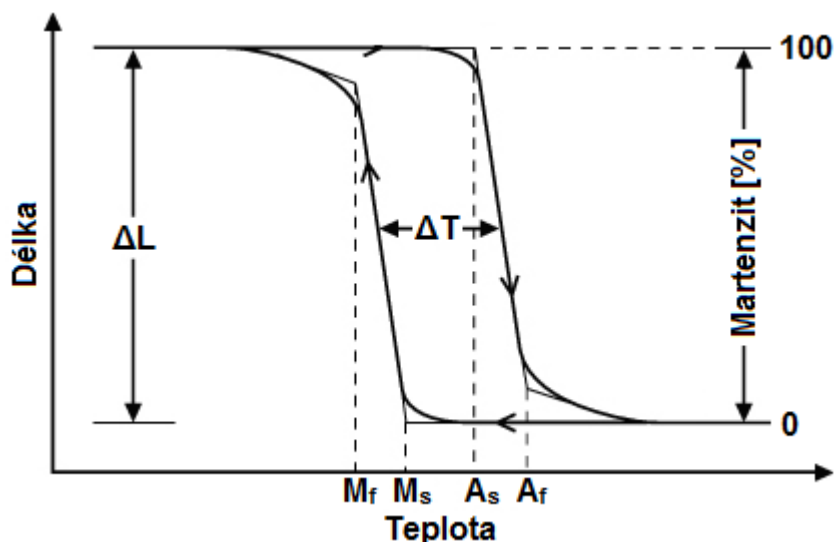
**Obr. 9** Schematické znázornění mikrostrukturních změn při jednocestném tvarově paměťovém efektu v závislosti na teplotě a zatížení.

### 2.2.3 Dvoucestný tvarově paměťový jev

Za určitých podmínek může slitina NiTi, zejména v oblasti ekvatomárního složení, vykazovat skutečnou dvoucestnou tvarovou paměť, která umožňuje dostávat se do dvou různých tvarů a to do nízkoteplotního a vysokoteplotního. Tento jev však není inherentní materiálovou vlastností slitiny NiTi a k jeho vyvolání je nutný vhodný „trénink“, který spočívá v termomechanickém zpracování (trénink transformačních cyklů). Dvoucestnou tvarovou paměť (z angl. TWSME - Two-Way Shape Memory Effect) lze vyvolat tak, že součást bude v určitém tvaru ve stavu martenzitickém, a poté se spontánně změní při ohřevu nad  $A_s$  (dokončeno při  $A_f$ ), stejně jako v případě jednocestného tvarově paměťového jevu. Za předpokladu, že pracovní teplota a aplikované napětí nejsou příliš velké, může tento děj probíhat teoreticky nekonečně dlouho, avšak ve srovnání s klasickým tvarově paměťovým efektem je velikost vratné deformace menší [1, 6, 11].

Předpokladem při tomto jevu je potlačení určitých variant martenzitu, které vznikají původně při ochlazování. Slitina je tedy při reverzní transformaci vystavena určitému vnějšímu zatížení, které je při ohřevu nad teplotu  $A_s$  příčinou mikronapjatostí vznikajících v mateřské fázi. Tato napjatost pak při následném ochlazování zajistí, aby se mateřská fáze chovala jako při napěťově indukované transformaci a dochází pouze ke tvorbě limitovaného počtu variant martenzitu. Při dalším ohřevu dochází ke klasickému SME a návratu do původního tvaru [6].

Schematický průběh deformace materiálu, tzn., závislost změny délky na teplotě (hysterezní křivka), spolu s vyznačenými teplotami začátků a konců příslušných transformací při TWSME je znázorněn na Obr. 10.



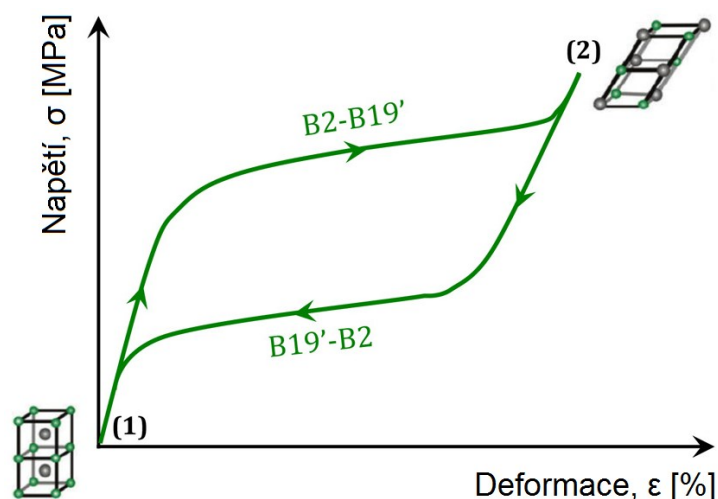
**Obr. 10** Průběh deformace při dvoucestném paměťovém jevu ( $\Delta T$  – teplotní hystereze,  $\Delta L$  – délková změna tvaru). Upraveno podle [12].

#### 2.2.4 Superelasticita

Superelasticita (SE), nebo také pseudoelasticita (PE), je vlastnost slitin NiTi, související s napěťově deformačním chováním. Vratná deformace u těchto materiálů může za určitých podmínek dosáhnout mnohem vyšších hodnot (až 10 %) ve srovnání s klasickými kovy či slitinami. Pseudoelasticita je tedy charakteristická nelineárním vratným deformačním chováním při teplotách nad  $A_f$ . Toto chování je způsobeno tvorbou napěťově indukovaného martenzitu (z angl. Stress-Induced Martensite – SIM), který vzniká při zatížení a následnou tepelně indukovanou austenitickou (reverzní) transformací při odtížení [13]. Na rozdíl od tvarově paměťového jevu tedy v případě pseudoelasticity dochází k transformaci austenit  $\leftrightarrow$  martenzit pouze vlivem aplikovaného zatížení, nikoliv změnou teploty. Typický průběh pseudoelastického chování spolu se zaznamenanými změnami struktur je schematicky znázorněn na Obr. 11.

Přítomnost superelastického chování u NiTi slitin není neomezená. Předpokladem je existence matrice ve zcela austenitickém stavu, a to jen do určité kritické teploty  $M_d$  [6]. Tuto teplotu definujeme jako maximální teplotu, kdy dochází ke vzniku napěťově indukovaného martenzitu. Nad  $M_d$ , při které dochází ke ztrátě vratnosti a vymizení pseudoelasticity, se pak uskutečňuje klasická plastická deformace austenitické matrice [1].

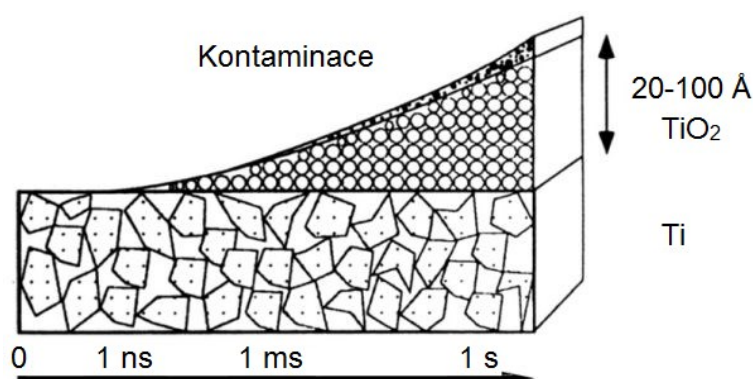




**Obr. 11** Typická závislost deformace na napětí při pseudoelastickém chování NiTi slitiny [14].

## 2.3 Korozní vlastnosti a pasivace

Výbornou korozní odolnost a biokompatibilitu získávají Ti a jeho slitiny, tedy i NiTi, především díky tenké povrchové oxidické vrstvě  $\text{TiO}_2$ , která se přirozeně vytváří na povrchu těchto materiálů. Na vzduchu se tento oxid formuje v průběhu několika nanosekund a dosahuje tloušťky 20-100 Å již v 1 s. Je velmi dobře fixován k matečnému povrchu, chrání slitinu proti různým nečistotám a je nepropustný pro  $\text{O}_2$  [15]. Vznik této vrstvy je možné pozorovat na Obr. 12.



**Obr. 12** Formování nerozpustné vrstvy  $\text{TiO}_2$  na povrchu kovového Ti v závislosti na čase [15].

Nicméně, daná oxidická vrstva, kterou u těchto materiálů pozorujeme, není ve skutečnosti pro různé slitiny Ti naprosto stejná. Oxidy vznikající na povrchu NiTi obsahují vždy určité

množství Ni, který se pak může následně, je-li např. daný materiál vložen do těla jako implantát, uvolňovat a způsobit tak problémy s toxicitou. Na rozdíl od čistého Ti či Ti6Al4V, které snadno repasivují po narušení povrchové vrstvy, oxidy na povrchu NiTi vykazují v testech nižší schopnost samovolné regenerace a také nižší odolnost vůči lokalizované korozi [16].

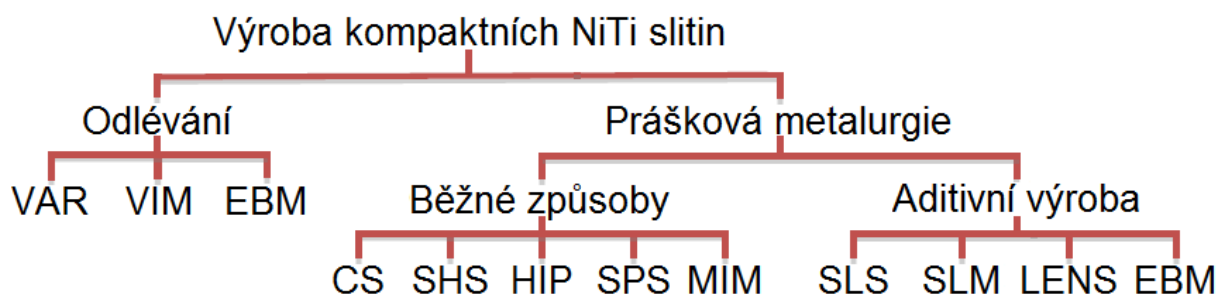
U NiTi slitin, využívaných jako implantátů v medicíně, se často mechanicky či elektrolyticky leští povrch, případně leptá v kyselinách, pískuje apod. Na takovýchto površích se pak vytváří velmi tenká oxidická vrstva ( $\leq 10$  nm), jejíž chování nemusí být vždy neutrální. Za účelem vytvoření více spolehlivé bariéry proti uvolňování Ni z NiTi slitin lze aplikovat např. tepelné zpracování, které zajistí vznik podstatně tlustších oxidických vrstev ( $\geq 100$  nm). Naneštěstí, hrubé oxidické vrstvy vedou nevyhnutelně k akumulaci Ni v povrchové oblasti. Tyto oblasti pak následně mohou být při narušení povrchu příčinou vysokého a dlouhotrvajícího uvolňování Ni ze slitiny. Další nevýhodou hrubých oxidických vrstev je jejich praskání, ke kterému může docházet zdeformováním a následným odtížením při superelastickém chování [16].

Oxidické vrstvy však nemusíme vytvářet pouze tepelným zpracováním, ale také např. využitím elektrochemických dějů (anodická oxidace). Povrchy slitin NiTi modifikované těmito metodami vykazují obecně větší redukci v uvolňování Ni, minimálně tedy ve statickém stavu bez zatížení [16].

## 2.4 Výroba

Příprava NiTi slitin je poměrně složitým procesem. Tento výrobní proces je schopen silně ovlivnit výsledné chování a vlastnosti, více než je tomu v případě většiny ostatních materiálů [13]. Jedním z mnoha důvodů obtížnosti výroby je vysoká reaktivita Ti. Při tavení mohou vznikat karbidy či oxidy Ti, což může následně vést k ochuzení matrice a změně přesného chemického složení, které je u těchto materiálů obvykle vyžadováno z důvodu zachování tvarově paměťových charakteristik. Proto je nutné zajistit při výrobě ochranu v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Mezi obvyklé metody přípravy patří obloukové tavení ve vakuu (VAR), vakuově indukční tavení (VIM) či tavení elektronovým svazkem (EBM) [6]. Schematická ilustrace možných výrobních technik NiTi slitin je znázorněna na Obr. 13.

Obecně je o průmyslovém zpracování NiTi i dalších paměťových slitin k dispozici celá řada informací, nicméně většina z nich se považuje za výrobní know-how a nejsou zveřejňovány [13].



**Obr. 13** Shrnutí výrobních metod kompaktních NiTi slitin. Upraveno podle [13].

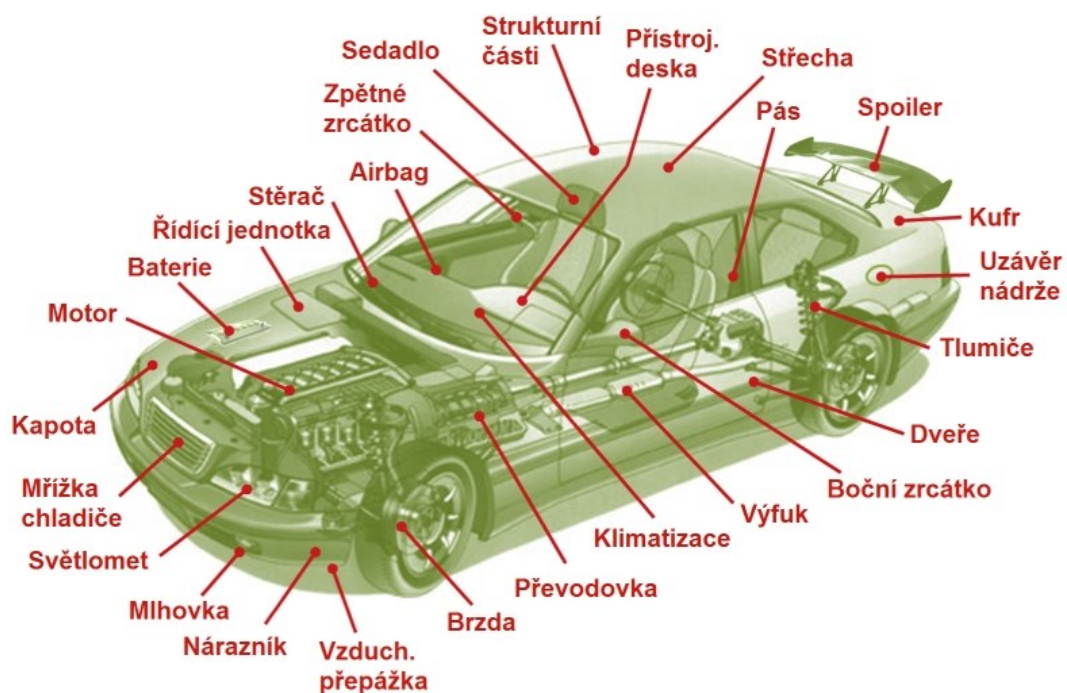
(VAR – Obloukové tavení ve vakuu, VIM – Vakuově indukční tavení, EBM – Tavení svazkem elektronů, CS – Konvenční slinování, SHS – Samošířící se vysokoteplotní syntéza, HIP – Izostatické lisování za tepla, SPS – Plazmové slinování, MIM – Injekční vstřikování kovového prášku, SLS – Selektivní laserové slinování, SLM – Selektivní laserové tavení, LENS – Laserově řízené přesné tvarování).

## 2.5 Využití a aplikace

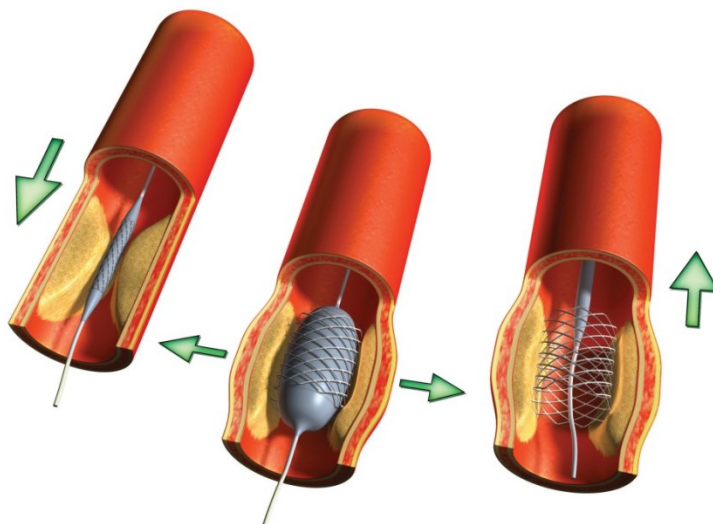
Díky svým výjimečným vlastnostem se s NiTi slitinou nebo obecně s SMA můžeme setkat v mnoha sférách použití, a to nejen v inženýrských nebo technických aplikacích, ale i v řadě komerčních oblastí. Významné jsou aplikace v automobilovém (viz Obr. 14), leteckém, kosmickém či elektrotechnickém průmyslu, jako např. různé ovládací prvky, spojky nebo při výrobě robotických systémů apod. [17].

Nejvýznamnější je však aplikace NiTi v lékařství, kde je využíváno vysoké biokompatibility tohoto materiálu, výhodného poměru pevnost/hustota, nemagnetičnosti, nízké hodnoty modulu pružnosti ve srovnání s jinými používanými biokompatibilními materiály (např. s nerezovou ocelí 316L) a v neposlední řadě také možnosti změny tvaru při vystavení slitiny teplotě lidského těla [17]. Jedná se zejména o oblasti stomatologie (nástroje na kořenové kanálky, rovnátka) či kardiochirurgie (stenty, katetry) [6]. Instalace stentu (pomocí balónkové angioplastiky) v tepně zanesené tukem je znázorněna na Obr. 15.

Mimo výše jmenovaných primárních aplikací se NiTi slitiny využívají i pro výrobu běžných předmětů denní potřeby, jako jsou obroučky brýlí, špičky plnicích per, výztuže módních doplňků, výztuže podprsenek či dekoračních předmětů [6].



**Obr. 14** Schematické zobrazení existujících a potenciálních aplikací SMA v automobilovém průmyslu [17].



**Obr. 15** Instalace stentu v koronární tepně při angioplastice [18].

### 3. Tepelné zpracování NiTi

Řízení funkčních vlastností slitiny NiTi pouhými změnami chemického složení je v mnoha případech nedostatečné a nemůže zcela jistě vyřešit různé problémy pro konkrétní aplikace [19]. Jinou a v mnoha ohledech výhodnou alternativou pak může být tepelné zpracování, které je, obdobně jako u většiny kovových materiálů, nesmírně důležitým parametrem, který ovlivňuje celou řadu výsledných vlastností. Jsme pomocí něj schopni významně ovlivnit mikrostrukturu, úroveň vnitřních pnutí, homogenní distribuci legujících elementů, charakter vyloučených fází či precipitátů a spoustu dalších charakteristik. V případě řešené slitiny má také zásadní vliv na tvarově paměťové chování a superelasticitu, a proto je nezbytné se touto problematikou podrobněji zabývat. Obecné shrnutí dopadu tepelného zpracování na NiTi slitiny je však velmi komplikované a odvíjí se silně od konkrétního složení materiálu. Slitiny NiTi, které např. obsahují větší množství Ti (angl. Ti-rich alloys), budou při tepelném zpracování zcela jistě vykazovat rozdílné chování od slitin, které obsahují větší množství Ni (angl. Ni-rich alloys), což univerzální klasifikaci dělá ještě složitější. Obecně je známo, že slitiny NiTi o vyšší koncentraci Ni vykazují při určitých tepelných či termomechanických zpracováních precipitační procesy na rozdíl od slitin s větším zastoupením Ti.

Teplotou tepelného zpracování, výdrží na dané teplotě či rychlostí ochlazování a způsobem ochlazování jsme schopni významně měnit parametry prvotní či vratné fázové transformace austenit  $\leftrightarrow$  martenzit. Konkrétními příklady aplikovaného tepelného zpracování u slitiny NiTi mohou být různé variace žíhání či stárnutí, které mají významný vliv především na typy strukturních fází ve finálních produktech [13].

Nezáleží však pouze na teplotním režimu a výše jmenovaných charakteristikách, podstatným faktorem pro tepelné zpracování je i samotný způsob ohřevu, přesněji tedy pecní prostředí. Existuje celá řada různých pecí či ohřevů, jako jsou např. krabicové pece, trubkové pece, vakuové pece, vyhřívané lisy, solné lázně, indukční pece apod. Je však nutné počítat s tím, že v nechráněných prostředích bude za vyšších teplot docházet k oxidačním procesům na povrchu NiTi slitin, a proto je výběr pecního prostředí velmi důležitý pro aplikované tepelné zpracování [13].

### 3.1 Žihání NiTi

Obecně lze žihání definovat jako způsob tepelného zpracování, jehož cílem je dosažení rovnovážného stavu zpracovávaného materiálu, případně co největší přiblížení k tomuto stavu. V praxi to obvykle znamená odstranění negativních vlivů (např. eliminace či zeslabení vnitřních pnutí) po předchozích operacích při zpracování materiálu, jako je tuhnutí, plastická deformace, obrábění apod. Proces obvykle zahrnuje ohřev součásti na požadovanou teplotu, prohřev součásti, výdrž na teplotě a následné ochlazení [20].

Různé variace žihání jsou u produktů z NiTi aplikovány poměrně často. Je to způsobeno tím, že výrobky či polotovary (dráty, tyče, plátky) z NiTi slitin jsou při výrobě a zpracování mnohdy vystaveny tváření za studena, např. válcování, kování apod. Tvářecí procesy za studena hrají důležitou roli při zpracování a strojírenských aplikacích a mají významný vliv na tvarově paměťový jev či pseudoelasticitu. Obecně je známo, že plastická deformace za studena vede k vyšší hustotě dislokací, což následně přispívá k superelasticitě [21].

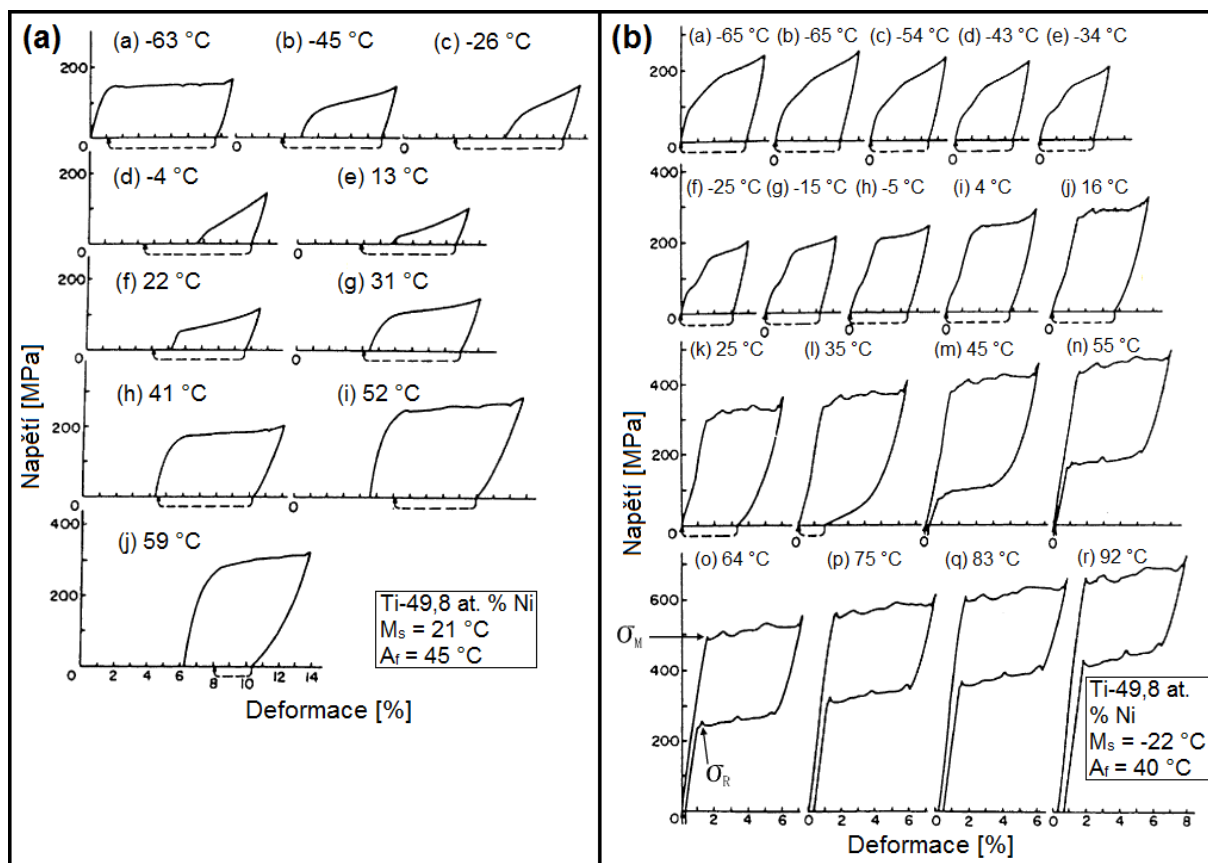
#### 3.1.1 Žihání a superelasticitu

Jak již bylo řečeno v předešlých kapitolách, NiTi slitiny vykazují při určitém termomechanickém zpracování a za daných podmínek superelastické chování. Tyto podmínky se silně liší v závislosti na konkrétním chemickém složení slitiny. Pro binární NiTi slitiny s obsahem  $< 50,4$  at. % Ni (téměř ekvatomární slitiny) je pseudoelasticitu pozorována ve vzorcích, které byly tvářeny za studena a následně žihány při teplotách pod jejich kritickou teplotou pro rekrystalizaci. Teplota žihání pro vyvolání optimálního pseudoelastického chování je typicky v rozmezí  $397\text{--}467$  °C ( $670\text{--}740$  K). Ve vzorcích, případně produktech, žihaných v tomto teplotním intervalu dochází k zachování vysoké hustoty dislokací po předešlém tváření za studena [22].

Vliv termomechanického zpracování na napět'ově deformační chování (změny napět'ově deformačních křivek) lze pozorovat na následujícím Obr. 16. Příklad (a) i (b) odpovídá slitině NiTi (49,8 at. % Ni) ve formě drátu. V případě (a) byl vzorek po rozpouštěcím žihání při  $1000$  °C podroben ještě klasickému žihání při  $400$  °C. Obecně je známo, že k precipitaci dochází ve slitinách NiTi, které obsahují větší množství Ni. Vzhledem k danému složení tedy v tomto případě nedošlo při tepelném zpracování k procesu stárnutí a vyloučení precipitátů. Přerušovaná čára pod horizontální linií představuje vratnou deformaci získanou zahřátím vzorku nad teplotu  $A_f$ . Takže rozdíl mezi vratnou deformací a původní reprezentuje



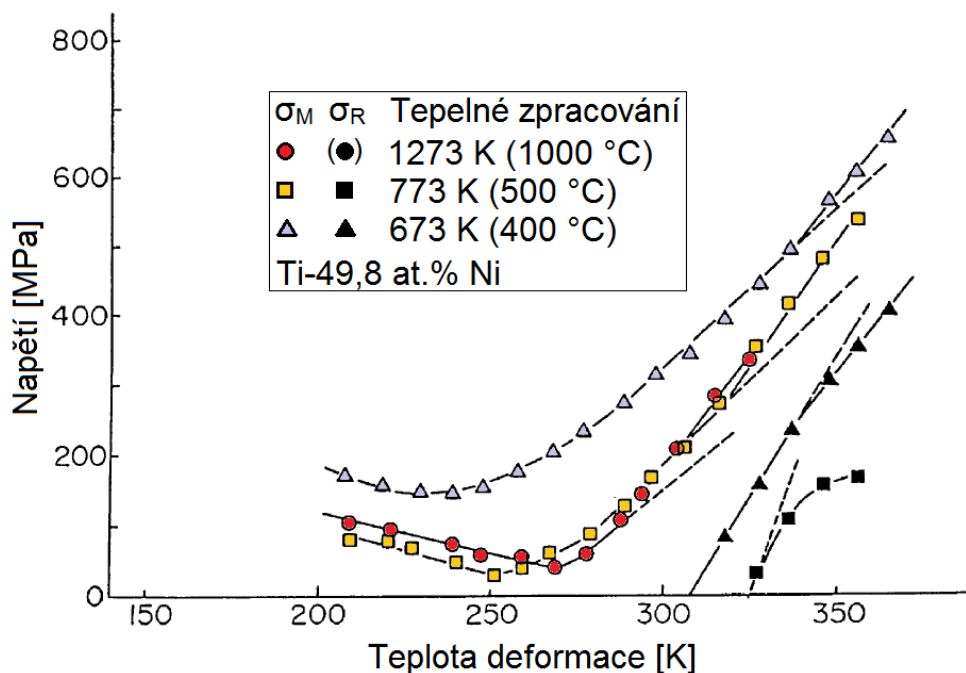
stálou deformaci. Tahové zkoušky byly na daných vzorcích provedeny postupně od nižších teplot k vyšším. Trvalé deformace jsou tedy akumulovány od nízkých teplot k vyšším. Z průběhu napětově deformačních křivek v části (a) je patrné, že nedošlo k superelastickému chování slitiny v žádné teplotní oblasti. Je to způsobeno výsledným stavem po aplikovaném tepelném zpracování, kdy se velmi snadno uskutečňuje deformace skluzem, což je pro tvarově paměťové chování či projevy pseudoelastivity negativní aspekt. Naopak velká hodnota kritického napětí nutného pro skluz je ideální pro tvarově paměťové chování [10].



**Obr. 16** Efekt termomechanického zpracování na napětově deformační křivky v závislosti na deformační teplotě pro slitinu NiTi (49,8 at. % Ni). (a) Slitina ve stavu po rozpouštěcím žhání při 1000 °C po dobu 1 h a následném žhání při 400 °C po dobu 1 h. (b) Slitina ve stavu po tváření za studena, bezprostředně podrobena žhání při 400 °C po dobu 1 h. Upraveno podle [10].

Případ (b) představuje sérii napětově deformačních křivek pro drát stejného složení, který byl však zpracován jinak. Byl vystaven silnému tváření za studena s následným žháním při 400 °C po dobu 1 h. Na rozdíl od stavu (a), lze v případě (b) pozorovat již od 45 °C velmi dobré projevy pseudoelastivity, a to prakticky bez pozorované plastické deformace [10].

Vynesením závislosti  $\sigma_M$  (meze kluzu při zatížení) a  $\sigma_R$  (kritického napětí při odtížení) při různých teplotách deformace pak získáváme Obr. 17, z kterého je patrné, že nejlepší superelastické či tvarově paměťové charakteristiky jsou dosaženy, když je vzorek vyžíhán při 400 °C po předchozím tváření za studena. Pro konkrétnější představu o výskytu  $\sigma_M$  a  $\sigma_R$  jsou v Obr. 16 tyto dva parametry vyznačeny pro případ (b): (o). [10]



**Obr. 17** Efekt teploty žíhání na kritická napětí pro indukovaný martenzit ( $\sigma_M$ ) a pro vratnou transformaci ( $\sigma_R$ ) u vzorků slitiny NiTi (49,8 at. % Ni), které byly žíhány při daných teplotách po předchozím tváření za studena. Upraveno podle [10].

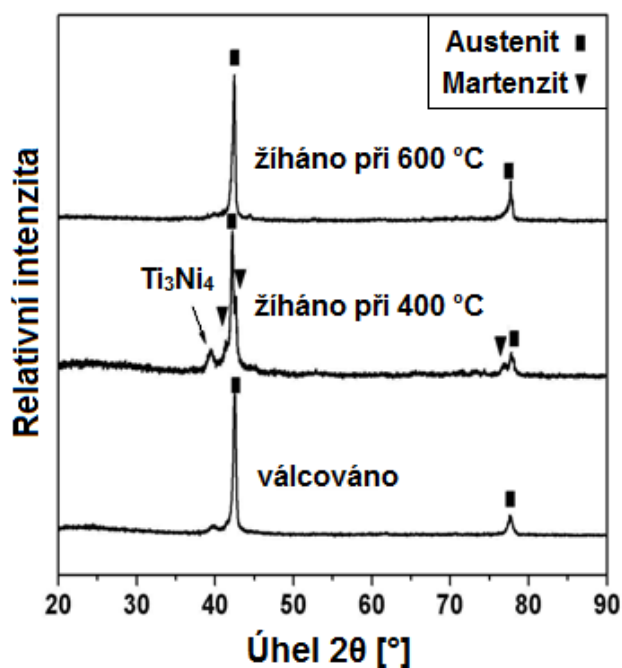
Důvod výše uvedeného chování je úzce spjat, jak již bylo nastíněno v úvodu kapitoly, s přítomností dislokací a také rekrystalizačními jevy. Po válcování za studena je v materiálu přítomna velká hustota vzájemně propletených dislokací, která je také příčinou vzniklých mikrodeformací. Jestliže je takto zpracovaný materiál vystaven následnému žíhání při 400 °C, dochází k určité relaxaci materiálu, ale ne k rekrystalizaci, a co je také nesmírně důležité, je stále zachována velká přítomnost přeskupených dislokací. Materiál se tedy nachází ve stavu, který umožňuje hladkou martenzitickou transformaci při ochlazení a ohřevu, ale stále si zachovává vysokou pevnost z důvodu přítomnosti přeskupených dislokací. Při vyšších teplotách žíhání, přibližně nad 500 °C bude u materiálů NiTi válcovaných za studena, nebo obecně tvářených za studena, docházet k překrystalizaci. Tato skutečnost je také patrná v

Obr. 17, kde lze pozorovat odlišné mechanické chování vzorků žíhaných při 400 a 500 °C, které je důsledkem rozdílné mikrostruktury. Vzorek vystavený žíhací teplotě 400 °C vykazuje mnohem vyšší superelastické chování ve srovnání se vzorkem žíhaným při 500 °C. Aplikujeme-li ještě vyšší teplotu žíhání, bude docházet k ještě rapidnějšímu růstu zrn, způsobeném rekrystalizací. Obecně lze tedy říci, že materiály NiTi, které jsou vystaveny po tvářecích procesech za studena žíhacím procesům při teplotách řádově nad 500 °C, vykazují horší superelastické charakteristiky [10].

### 3.1.2 Žíhání a precipitační reakce

I když precipitační reakce u slitin NiTi spojujeme spíše s procesy stárnutí, i v případě žíhání může za určitých podmínek docházet ke vzniku precipitátů. To, zda dojde k precipitaci či ne, se silně odvíjí především od konkrétního chemického složení dané slitiny a stavu, ve kterém se nachází.

Na Obr. 18 (záznam z rentgenové difrakce vzorků žíhaných při různých teplotách) lze pozorovat chování velmi tenkých desek (tloušťka přibližně 100 μm) ze slitiny NiTi (50,6 at. % Ni), které byly vyválnčovány za tepla z ingotu vyrobeného metodou VAR na danou tloušťku. Vzorky byly následně žíhány v uzavřených křemíkových trubicích při teplotách 400 a 600 °C po dobu 1 h v argonové atmosféře a ochlazeny řízeně v peci [23].



**Obr. 18** Záznam rentgenové difrakce vzorků v rozdílných stavech při pokojové teplotě [23].

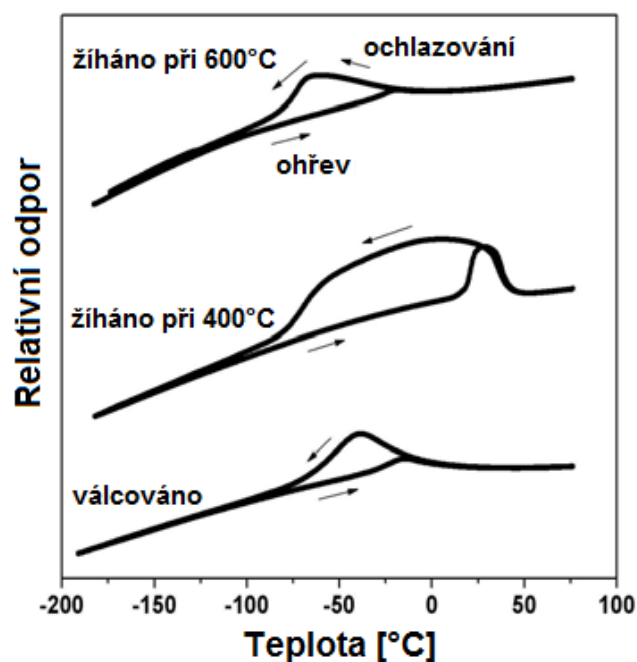
Ze záznamu rentgenové difrakce je patrné, že deska z NiTi slitiny je při pokojové teplotě po válcování v mateřské austenitické fázi. Vlivem válcování obsahuje velkou hustotu dislokací a samozřejmě také velkou úroveň vnitřních pnutí. V důsledku deformace po tváření dochází k distorzi krystalové mřížky austenitu a vzniku velké hustoty defektů. Při určitém tepelném zpracování je pak tato vložená energie deformace hybnou silou pro vyvolání homogenní mikrostruktury při rekrytalizaci. Stejně jako u vzorku po válcování, tak i u desky žíhané při 600 °C se vyskytuje jednotná mateřská struktura. Pro NiTi desku žíhanou při teplotě 400 °C lze však v záznamu detekovat přítomnost  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitátů. Tento jev je způsoben především konkrétním chemickým složením dané NiTi slitiny a aplikovanou teplotou a je celkem běžným chováním v případě slitin NiTi bohatých na Ni [23]. Žihání při dané teplotě tedy v podstatě vyvolalo v materiálu proces stárnutí.

### 3.1.3 Žihání a transformační teploty

Jelikož při jednotlivých žihacích procesech dochází k různým jevům jako relaxace vnitřních pnutí, reorientace dislokací či rekrytalizace, pochopitelně také dochází ke změnám transformačních teplot, které charakterizují přeměny austenitu, martenzitu, případně R-fáze (je-li v dané slitině přítomna).

Fázové transformace lze detekovat např. měřením změn elektrického odporu. Této skutečnosti je využito i v případě Obr. 19, který názorně vyobrazuje změny elektrického odporu vzorků z NiTi slitiny (50,6 at. % Ni) v závislosti na teplotě. Zpracování vzorků a aktuální podmínky jsou shodné s údaji [23] v kapitole 3.1.2, tzn., že vzorky byly žíhány při různých teplotách po předchozím válcování, s tím, že jeden ze vzorků byl ponechán ve stavu po válcování. Změny v transformačních teplotách, ke kterým vlivem aplikovaného žihání dochází, jsou poté detailně shrnuty v Tab. 3.

Jak lze vidět v Obr. 19 a Tab. 3, teploty  $M_s$  a  $M_f$  jsou po žihání sníženy přibližně o 20 °C. Teploty  $A_s$  a  $A_f$  zpočátku narůstají s žihací teplotou 400 °C a následně klesají s žiháním při 600 °C. Přeměna R-fáze probíhá při 36 °C, a to jen u vzorku žíhaném při 400 °C, což je v souladu s výskytem  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  precipitátů, jak již bylo probráno v předchozí kapitole. Na základě údajů v kapitole 2.2.1 je možné předpokládat, že výskyt R-fáze je způsoben a podporován změnami v chemickém složení mateřské fáze, ke kterým dochází v důsledku precipitace  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  [23].



**Obr. 19** Průběh relativního odporu na teplotě u vzorků z NiTi slitiny (50,6 at. % Ni) žíhaných při rozdílných teplotách [23].

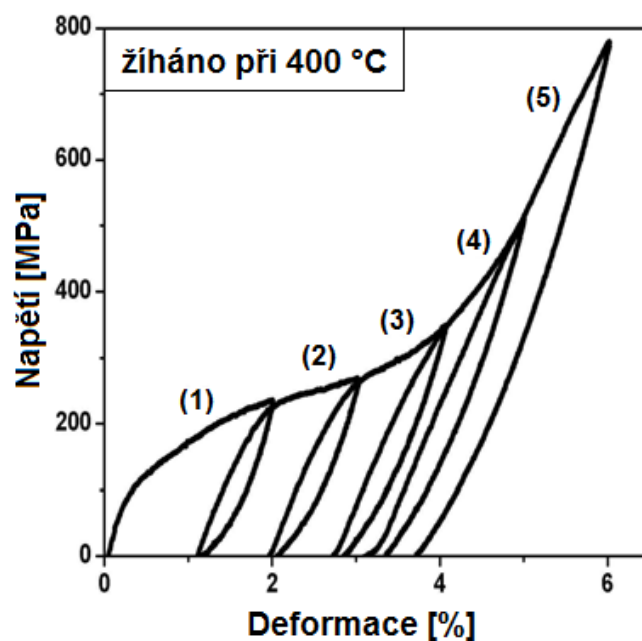
**Tab. 3** Transformační teploty vzorků vystavených rozdílným teplotám žíhání [23]

	$R_s$ [°C]	$R_f$ [°C]	$M_s$ [°C]	$M_f$ [°C]	$A_s$ [°C]	$A_f$ [°C]	$R_s'$ [°C]	$R_f'$ [°C]
<b>Válcováno</b>	-	-	-38	-69	-70	-38	-	-
<b>Žíhání při 400 °C</b>	40	32	-57	-80	18	25	36	42
<b>Žíhání při 600 °C</b>	-	-	-60	-81	-31	-20	-	-

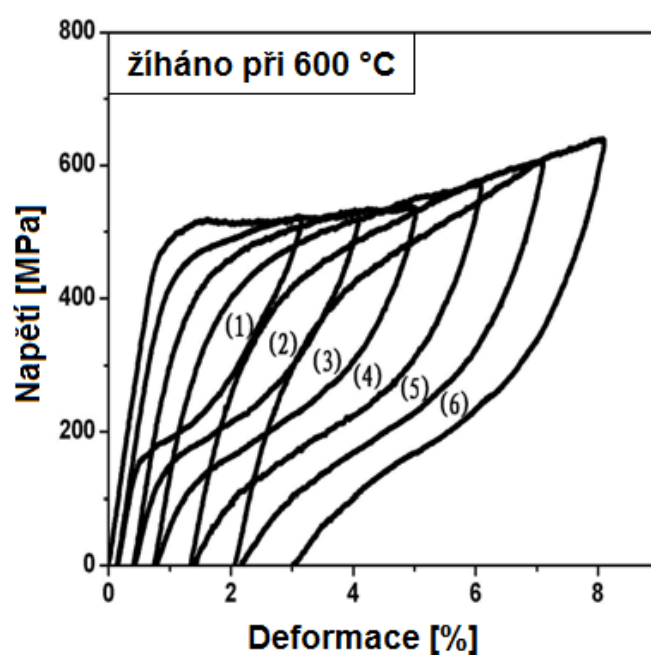
\*  $R_s$ : R-phase start temperature – Počáteční teplota vzniku R-fáze při ochlazování;  $R_f$ : R-phase finish temperature – Konečná teplota vzniku R-fáze při ochlazování;  $R_s'$ : R-phase reverse transformation start temperature – Počáteční reverzní teplota vzniku R-fáze při ohřevu;  $R_f'$ : R-phase reverse transformation finish temperature – Konečná reverzní teplota vzniku R-fáze při ohřevu.

### 3.1.4 Žíhání a opakované zatěžování

Vliv teploty žíhání při aplikovaném opakovaném zatěžování na napětově deformační křivky je možné pozorovat na následujících Obr. 20 a 21. Zatěžování bylo klasicky prováděno při pokojové teplotě. Výchozí podmínky a složení jednotlivých vzorků odpovídají předešlé kapitole, jedná se tedy o slitinu NiTi (50,6 at. % Ni). Obr. 19 odpovídá vzorku žíhanému při 400 °C, Obr. 20 pak vzorku žíhanému při 600 °C [23].



**Obr. 20** Napěťově deformační křivky při pokojové teplotě odpovídající vzorkům z NiTi slitiny žíhaným při 400 °C (opakované zatížení). Upraveno podle [23].



**Obr. 21** Napěťově deformační křivky při pokojové teplotě odpovídající vzorkům z NiTi slitiny žíhaných při 600 °C (opakované zatížení). Upraveno podle [23].

Jak již bylo potvrzeno v předešlé kapitole, v případě vzorku žíhaného při 400 °C (Obr. 18, 20), byla potvrzena koexistence martenzitické i mateřské austenitické fáze. Napěťově deformační chování, jehož průběh je znázorněn na Obr. 20, je velmi podobné objemovým NiTi slitinám v martenzitických stavech a způsob deformace, i když není naprosto ideální, koresponduje s martenzitickou reorientací. Lze pozorovat, že s rostoucím počtem zatížení narůstá také kritické napětí vzorku, vždy ve srovnání s předchozím cyklem. Příčinou tohoto jevu je deformační zpevnění díky velké hustotě dislokací vznikajících během zatěžovacího cyklu. Tato skutečnost je zřejmá i při pohledu na deformaci (Obr. 20), kdy při prvním cyklu je hodnota zbytkové deformace rovna přibližně 1 % (při pre-deformaci cca 2 %), v případě cyklu posledního je pak hodnota zbytkové deformace rovna 0,3 % (s pre-deformací 3 %). Mimo to bylo zjištěno, že maximální tvarově paměťová deformace při 100 % návratnosti může dosáhnout až 3,5 % [23].

Obr. 21 vyobrazuje stejně jako Obr. 20 průběh napěťově deformačních křivek při opakovaném zatížení, nicméně, v tomto případě byl vzorek z NiTi žíhán při vyšší teplotě a to 600 °C. Mikrostruktura vzorku je vzhledem k Obr. 18 tvořena mateřskou austenitickou fází. Již při prvním pohledu je dobře viditelné, že vzorek v tomto případě vykazuje dobré superelastické charakteristiky. Kritické napětí při prvním deformačním cyklu přesahuje 500 MPa a je spojeno s 3 % nelineární superelastickou deformací. Kromě toho, v případě poslední tahové křivky je kritické napětí pouze 350 MPa se zbytkovou deformací 1 % a pre-deformací 6 %. Jinými slovy, je tedy dosaženo nedokonalé 5 % nelineární superelastické deformace. Je také třeba poznamenat, že kritické napětí klesá a vratná deformace narůstá se zvýšenou deformací předešlého zatížení (cyklu). Průběh první napěťově deformační křivky odpovídá typicky napěťově indukované martenzitické transformaci, v případě následujících křivek již pak dochází k akumulaci deformací, které jsou vyvolány jednotlivými zatěžovacími cykly. Tyto deformace pak mají pochopitelně za následek vysokou hustotu dislokací ve vzorku. Dislokace se kumulují v mateřské fázi po odtížení, což následně vede k plastické deformaci v dalším deformačním cyklu, takže kritické napětí napěťově indukovaného martenzitu klesá. Navíc také dochází k navýšení celkové zbytkové deformace vlivem dislokací vyvolaných tahovou deformací [23].



## 3.2 Stárnutí NiTi

Stárnutí, stejně jako žíhání, je jednou z metod tepelného zpracování, nicméně ve srovnání s žíháním je stárnutí procesem složitějším. Obecně se stárnutí skládá z několika kroků. První je ohřev na rozpouštění, kdy je slitina převedena do oblasti výskytu jedné fáze (tuhého roztoku). Následuje dostatečná výdrž na teplotě, která má za úkol zajistit rozpuštění všech existujících rozpustných precipitátů. Dalším krokem je rychlé ochlazení slitiny (zakalení) do oblasti výskytu dvou fází. Rychlé ochlazení eliminuje rovnovážnou precipitaci, vzniká tedy přesycený tuhý roztok. V přesyceném tuhém roztoku dochází následně k precipitaci (stárnutí), tedy k vylučování jemných precipitátů. Podle teploty, při které k precipitaci dochází, rozlišujeme stárnutí přirozené (při pokojové teplotě) a stárnutí umělé (při zvýšené teplotě) [6]. Vyloučení precipitátů je obvykle doprovázeno razantním a homogenním zpevněním materiálu.

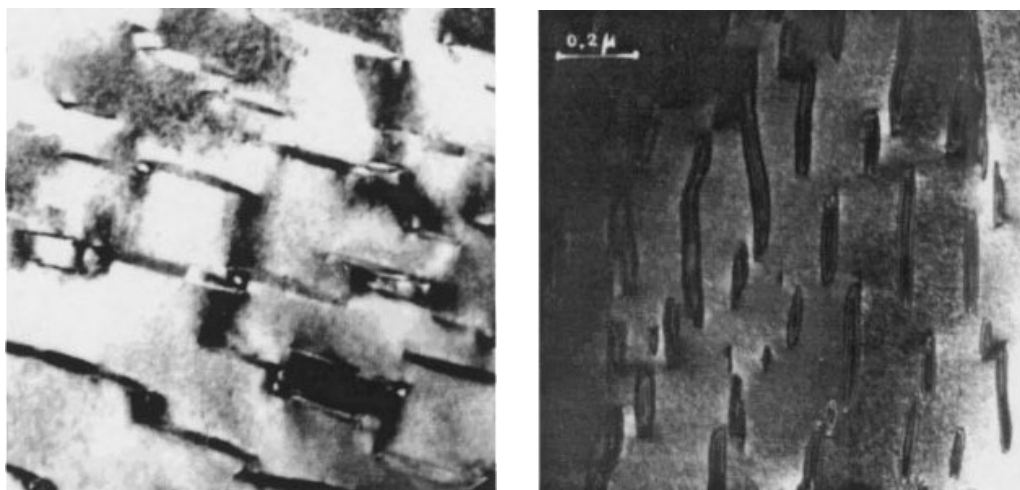
### 3.2.1 Stárnutí a precipitační procesy

O procesu stárnutí hovoříme především u slitin NiTi s obsahem  $> 50,6$  at. % Ni, tedy u tzv. „Ni-rich“ NiTi slitin, které obsahují vyšší množství Ni. Lze jej aplikovat např. po předchozím rozpouštěcím žíhání, kdy jsme pomocí něj schopni velmi výrazně ovlivnit superelasticitu a její charakteristiky. Stárnutí se u slitin NiTi obvykle provádí v teplotním rozmezí  $347\text{--}457$  °C ( $620\text{--}730$  K), kdy při těchto zvýšených teplotách dochází v matici ke vzniku koherentních precipitátů, obohacených o Ni, jako jsou např.  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  nebo  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$ . Formování těchto precipitátů následně způsobuje změny jak ve vnitřním pnutí, tak chemickém složení materiálu. Vyloučením precipitátů také dochází k vyčerpání přebytečného obsahu Ni, což následně vede k navrácení, případně přiblížení složení slitiny do ekvatomární oblasti, a tím pádem k vyšší stechiometrii B2 struktury. Změna chemického složení se však také samozřejmě projeví na určitých tvarově paměťových charakteristikách (např. změna teploty martenzitické transformace apod.) [22, 24].

U slitin s větším zastoupením Ti, které jsou běžně žíhány po tvářecích procesech, se tedy uplatňuje především zpevnění dislokační, kdežto v případě slitin bohatých na Ni, které jsou vystaveny stárnutí, se uplatňuje spíše zpevnění precipitační. V důsledku těchto zpevnění je pak společným rysem v obou případech navýšení meze kluzu, např. ve srovnání s materiály pouze žíhanými [22, 24].

## Precipitáty $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$

Mimo výše jmenovaných precipitátů byly ve slitinách NiTi (zejména obohacených o Ni) pozorovány při procesech stárnutí v rozmezí teplot 300-500 °C také např. romboedrické precipitáty typu  $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$  (viz. Obr. 22). Bylo zjištěno, že pokud není na slitinu aplikováno žádné vnější zatížení, mohou tyto precipitáty vznikat v celé řadě orientací. Pokud ale při precipitaci aplikujeme napětí, případně vyvoláme v materiálu definovanou deformaci, může dojít k uspořádání precipitátů, a tím k minimalizování celkové deformační energie vyvolané precipitáty. Při stárnutí pak tedy vlivem aplikovaného napětí dochází k růstu pouze určitých variant, což může mít za následek unikátní vlastnosti takto zpracovaného materiálu. Jednotná orientace precipitátů má také například pozitivní dopad na paměťové chování [13, 25].

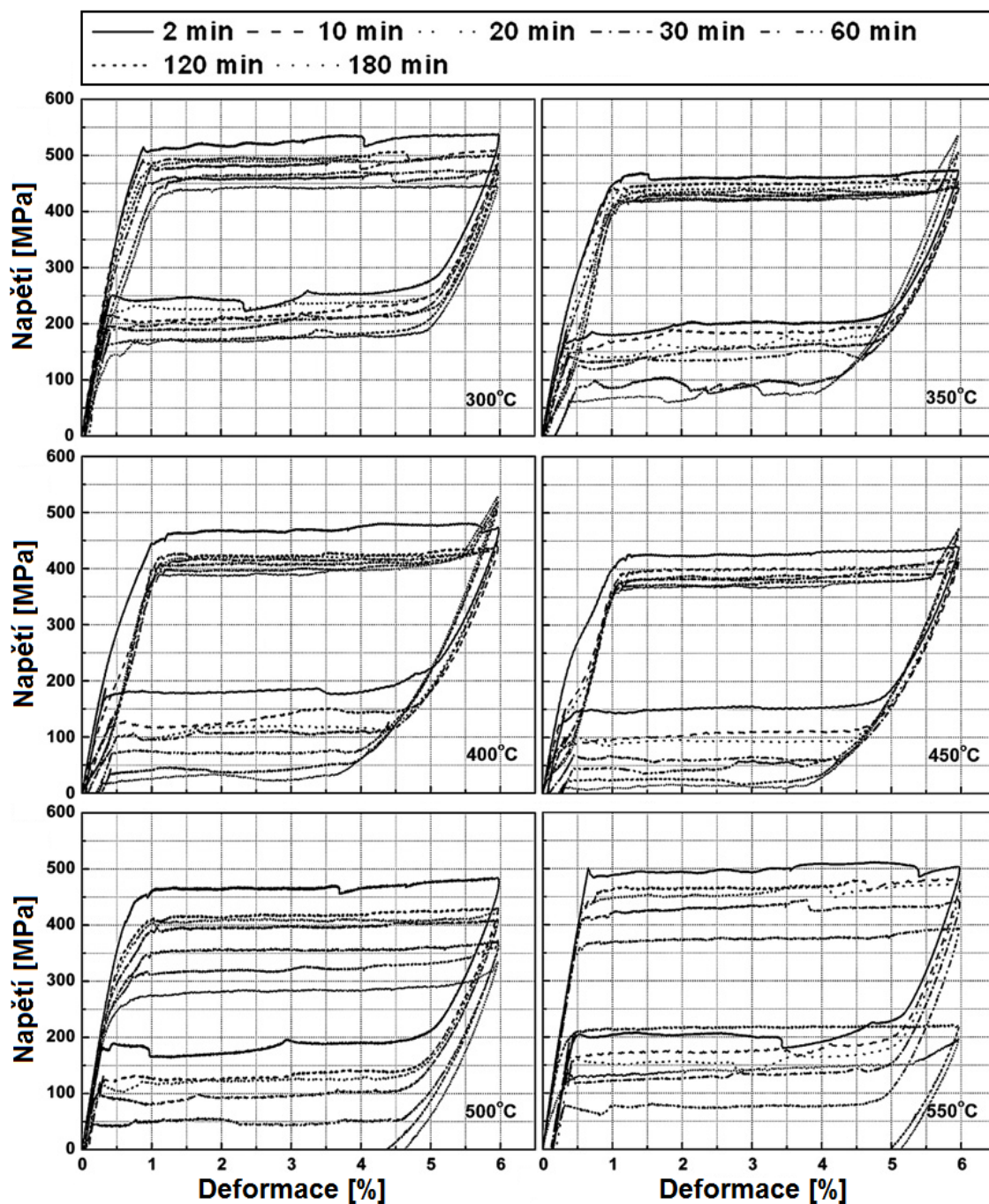


**Obr. 22** TEM pozorování deformačně orientovaných  $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$  precipitátů ve slitině NiTi (51,5 at. % Ni) [25].

Koherentní varianty obvykle vykazují nekulovité tvary, jako jsou např. čochkovité útvary. Obecně jsou účinky precipitátů  $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$  podobné jako v případě již výše jmenovaných precipitátů. Při precipitační reakci dochází k migraci atomů Ni, které se jí účastní, což způsobí také difúzi atomů Ti do matrice. Tento fakt pak nevyhnutelně vede ke zvýšení transformačních teplot. Nicméně, při teplotách nad 500 °C se precipitáty  $\text{Ti}_{11}\text{Ni}_{14}$  rozpouštějí a dochází ke zpětné difúzi atomů Ni zpátky do matrice, což způsobí odpovídající pokles transformačních teplot [13, 25].

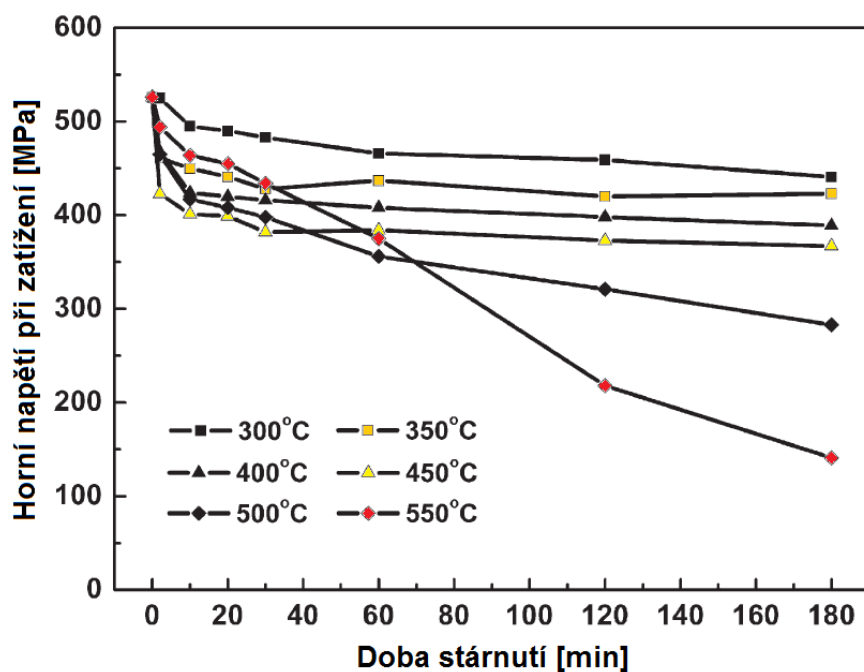
### 3.2.2 Stárnutí a superelasticita

Vliv aplikovaného stárnutí při různých teplotách je možné pozorovat na změně průběhu napětíově deformačních křivek situovaných na Obr. 23. Dané diagramy odpovídají drátkům o průměru 0,5 mm, vyrobených ze slitiny NiTi (50,7 at. % Ni), které se používají na výrobu stentů. Vzhledem k dané aplikaci a využití drátků nebyl test prováděn standardně při pokojové teplotě, ale při teplotě tělesné (37 °C) [26].

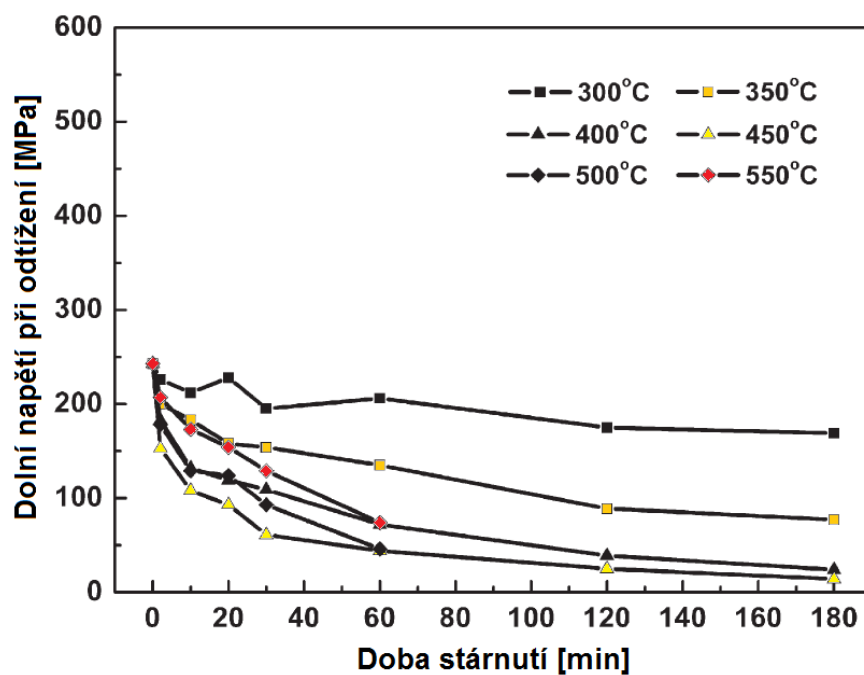


Obr. 23 Napětíově deformační křivky drátků z NiTi slitiny (50,7 at. % Ni) po aplikovaném stárnutí (test prováděn při tělesné teplotě). Upraveno podle [26].

K minimalizaci vlivu tepelného efektu (spojeného s martenzitickou transformací) na mechanické vlastnosti, byly tahové zkoušky provedeny při rychlosti deformace  $5 \cdot 10^{-4}$ /s. V každém z diagramů je řada křivek, které odpovídají vždy stejné teplotě stárnutí, ale rozdílným časům expozice (viz legenda nad snímky) [26].



**Obr. 24** Vliv stárnutí na horní napětí při zatížení [26].

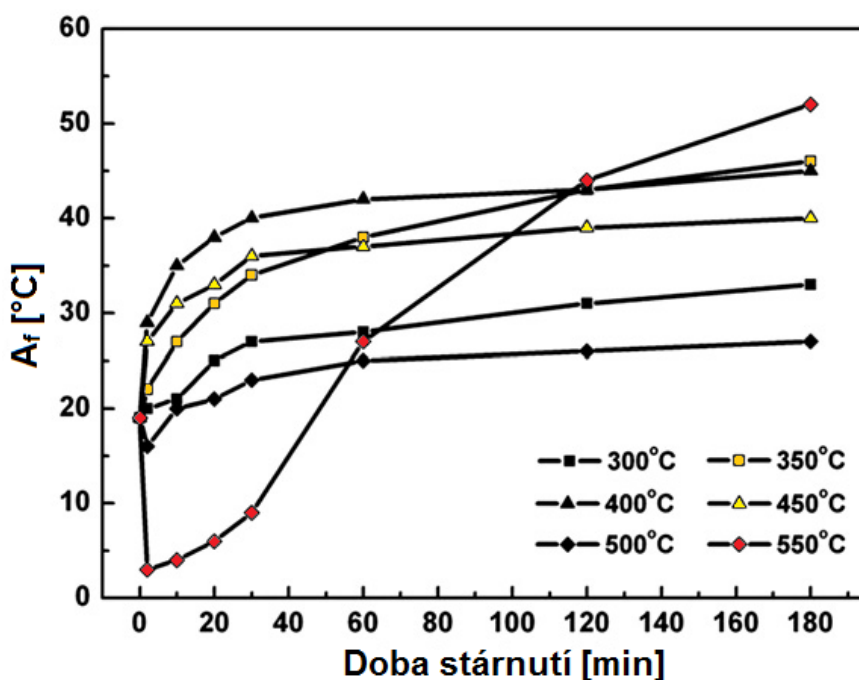


**Obr. 25** Vliv stárnutí na dolní napětí při odtížení [26].

Obr. 24 a 25 pak názorně vyobrazují účinek procesu stárnutí na horní a dolní napětí při příslušných prodlevách, které je odečteno z Obr. 23 podle ASTM specifikace (Horní napětí je zde definováno jako napětí při 3% deformaci během zatížení vzorku, spodní pak jako napětí při 2,5% deformaci během odtížení vzorku po zatížení na 6 % deformace). Z Obr. 24 a 25 je patrné, že proces stárnutí při teplotách v rozmezí 300-500 °C systematicky snižuje hodnoty horního i spodního napětí při daných prodlevách. V případě 550 °C, zejména u horního napětí, byl tento pokles velmi razantní. [26].

### 3.2.3 Stárnutí a transformační teploty

Stejně jako žhání, tak i procesy stárnutí pochopitelně ovlivňují hodnoty jednotlivých transformačních teplot. Je to způsobeno zejména precipitačními procesy, které byly diskutovány v úvodu kap. 3.2.1.



**Obr. 26** Vliv rozdílných teplot stárnutí na teplotu  $A_f$  [26].

Obr. 26 znázorňuje dopad procesu stárnutí prováděného při různých teplotách na teplotu  $A_f$ . Vzorky, které byly použity pro stanovení, jsou shodné jako v předešlé kap. 3.2.1 (drátky z NiTi slitiny – 50,7 at. % Ni) a odpovídá jim výchozí teplota  $A_f = 19$  °C. Jak je z obrázku názorně vidět, stárnutí při různých teplotách je ve všech případech doprovázeno nárůstem

teploty  $A_f$ , a to v některých případech i poměrně razantně. Křivky mají pro většinu teplot více či méně podobný trend, avšak s výjimkou nejvyšší aplikované teploty stárnutí, tedy 550 °C. Při této teplotě je zpočátku pozorován poměrně prudký pokles teploty  $A_f$ , který je však po přibližně 30-ti minutách následován velmi prudkým růstem, jež je ve výsledku nejvyšší při srovnání s ostatními teplotami stárnutí. Naopak při teplotě stárnutí 500 °C byl pozorován pouze velmi malý nárůst teploty  $A_f$ , a to i v případě delších časů stárnutí. Střední teploty, konkrétně tedy 350-450 °C, vykazovaly velmi podobný charakter křivek, kdy s narůstající délkou stárnutí docházelo k podstatnému navýšení teploty  $A_f$  [26].

Ke změnám teploty  $A_f$  dochází především vlivem precipitačních procesů, ke kterým v těchto slitinách dochází. Jak již bylo zmíněno v kap. 3.2.1, maximální precipitační procesy pozorujeme v oblasti teplot okolo 400 °C, čemuž koresponduje i Obr. 26. Vidíme, že maximální nárůst teploty  $A_f$  při klasických časech stárnutí, odpovídá teplotě 400 °C. Toto chování je s největší pravděpodobností způsobeno metastabilními precipitáty  $Ti_3Ni_4$ , jejichž výskyt je ve slitinách bohatých na Ni obecně znám. Formování precipitátů má za následek ochuzení matrice o Ni, čímž dochází k navýšení transformačních teplot a tedy i teploty  $A_f$  [26].

Maximální vznik precipitátů při teplotách okolo 400 °C lze zjednodušeně popsat na dvou základních faktorech, které kontrolují jejich nukleaci a růst. Při vysokých teplotách je k dispozici dostatečná tepelná energie k umožnění rychlých difúzních procesů atomů Ni a Ti v matici. Nicméně velká pohyblivost atomů, která stoupá s narůstající teplotou, je na druhou stranu horší z hlediska formování nukleačních jader jednotlivých precipitátů. Při nižších teplotách bude rychlost nukleace vyšší, ale rychlost difúze, vzhledem k nižší teplotě, pochopitelně pomalejší. Tyto dva základní faktory jsou v jakési rovnováze právě při středních teplotách v rozmezí 350-450 °C, kde obecně dochází k největším precipitačním procesům [26].

### 3.3 Shrnutí vlivu tepelně-mechanického zpracování

Jak již bylo nastíněno v úvodu kapitoly 3, obecná klasifikace vlivu aplikovaného tepelného zpracování jako je žíhání či stárnutí na slitiny NiTi je velmi složitá. Obecně lze říci, že kritickým faktorem při tepelném zpracování těchto materiálů je především dané složení slitiny. To má zásadní vliv na hodnoty příslušných transformačních teplot, a také na to, zda bude v materiálech docházet k precipitaci, vzniku R-fáze apod. Všechny tyto charakteristiky

pak pochopitelně mají dopad jak na fyzikální vlastnosti materiálu, tak na tvarově paměťové charakteristiky, které u těchto materiálů očekáváme.

Dalším neméně důležitým kritériem při tepelném zpracování je výchozí stav materiálu. Tuto skutečnost lze velmi dobře pozorovat např. v kapitole 3.1.1, konkrétně na Obr. 16, kdy je patrné, že k vyvolání superelastického chování nemusí být dostačující pouze chemické složení, ale také termomechanické zpracování.

Jako poslední významný faktor kromě složení a výchozího stavu lze uvést teplotu aplikovaného tepelného zpracování. Její účinky jsou podobné jako v případě složení materiálu, tzn., že silně ovlivňuje zejména precipitační procesy a hodnoty transformačních teplot (Tab. 3), ale je také významná z pohledu relaxace vnitřních pnutí či rekrystalizace.



## 4. Experimentální část

Hlavními cíli experimentálních prací bylo především:

- studium a vyhodnocení mikrostruktury materiálu v dodaném stavu před tepelným zpracováním
- studium a zhodnocení vývoje mikrostruktury materiálu po tepelném zpracování
- vyhodnocení vlivu aplikovaného tepelného zpracování na výsledné hodnoty mikrotvrdosti

### 4.1 Experimentální materiál

#### 4.1.1 Charakteristika a vlastnosti

Výchozím materiálem pro vzorky byl drát ze slitiny NiTi dodaný firmou MEDIN, a.s., nicméně výrobcem mateřského materiálu je Nitinol Devices & Components (Fremont, California). Přesné výrobní označení materiálu je *SE508*. Veškeré dostupné vlastnosti dané slitiny, které výrobce udává, jsou přehledně shrnuty v Tab. 4. Tab. 5 pak obsahuje detailní informace o konkrétním chemickém složení.

**Tab. 4** Souhrn vlastností a charakteristik dodaného experimentálního materiálu [27]

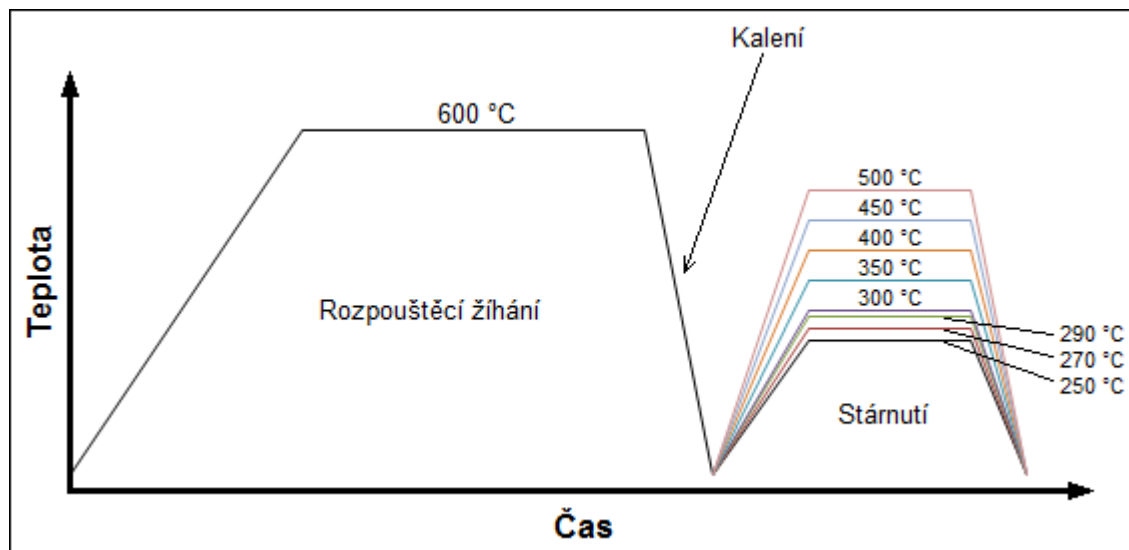
Vlastnost	Jednotka	Hodnota
Fyzikální		
Teplota tání - $T_M$	[°C]	1310
Hustota - $\rho$	[g cm <sup>-3</sup> ]	6,5
Rezistivita - $\zeta$	[μΩ cm <sup>-1</sup> ]	82
Koeficient tepelné roztažnosti - $\alpha$	10 <sup>-6</sup> [°C]	11
Mechanické		
Mez pevnosti v tahu - $R_m$	[MPa]	≥ 1070
Youngův modul - $E$	[GPa]	41-75
Prodloužení - $A$	[%]	≥ 10
Superelastické		
Horní napětí při zatížení	[MPa]	≥ 380
Transformační		
Austenite finish - $A_f$ (ingot)	[°C]	-25 až 5
Austenite finish - $A_f$ (konečný produkt)	[°C]	-25 až 30

**Tab. 5** Informace o konkrétním chemickém složení dodaného materiálu [27]

Prvek	hm. %
Ni	55,8
Ti	zbytek
O <sub>2</sub>	≤ 0,05
C	≤ 0,02

#### 4.1.2 Tepelné zpracování vzorků

Z výchozího materiálu (drátu) bylo nastříháno 10 jednotlivých vzorků o délce v rozmezí 1,5-2 cm. Devět vzorků bylo poté vystaveno tepelnému zpracování (viz Obr. 27) v komorové peci Linn HT-1800 s odporovým ohřevem (1 vzorek záměrně ponechán ve výchozím stavu). Konkrétně bylo aplikováno rozpouštěcí žíhání (angl. Solution Treatment – ST) při teplotě 600 °C s výdrží na této teplotě po dobu 1 h. Za účelem zamezení či minimálně eliminace vysokoteplotní oxidace, ke které má Ti a jeho slitiny silnou náchylnost, byl proces tepelného zpracování proveden v argonové atmosféře. Po rozpouštěcím žíhání byly vzorky bezprostředně zakaleny ve vodním médiu.



**Obr. 27** Schéma tepelného zpracování vzorků

Další etapou tepelného zpracování vzorků bylo stárnutí (angl. Aging) při rozdílných teplotách. Tomuto procesu bylo záměrně vystaveno pouze 8 z 9 vzorků. Jeden vzorek byl ponechán ve stavu po rozpouštěcím žíhání, aby jej při následném hodnocení struktur bylo

možné porovnat se vzorkem ve výchozím stavu a s ostatními vzorky po stárnutí. Stárnutí jednotlivých vzorků bylo stejně jako žíhání prováděno v komorové peci značky Linn, avšak v menším provedení. Pecní atmosféru tvořil vzhledem k výše diskutovanému opět Ar. Teploty stárnutí byly následující: 250, 270, 290, 300, 350, 400, 450 a 500 °C. Po ukončení stárnutí byly vzorky opět bezprostředně zakaleny ve vodním médiu.

## 4.2 Experimentální podmínky, mikrotvrdost

### 4.2.1 Metalografický výbrus

Dalším krokem v úpravě tepelně zpracovaných vzorků byl metalografický výbrus. Ten obecně provádíme za účelem rovinného výbrusu, který umožní pozorování a následné hodnocení mikrostruktury zkoumaného materiálu. Skládá se z více kroků, jako jsou broušení, leštění a leptání a samozřejmě se silně odvíjí od použitého materiálu. Z důvodu lepší manipulovatelnosti a přesnosti předcházelo samotnému výbrusu zalití vzorků (v podélném tvaru) za studena do nevodivé akrylátové pryskyřice LevoCit od společnosti Struers. Zalití pryskyřicí LevoCit za studena bylo zvoleno z důvodu zamezení tepelného ovlivnění mikrostruktury jednotlivých vzorků, ke kterému by mohlo dojít při zalití vzorku za tepla. Reálný vzhled zalitých vzorků lze pozorovat na Obr. 28.



**Obr. 28** Reálný vzhled zalitých vzorků

### Broušení

Hlavním cílem broušení je odstranění povrchové vrstvy vzorku a vytvoření rovinného výbrusu, tzn. dosažení minimální povrchové nerovnosti. Broušení bylo prováděno na brousícím/leštícím zařízení LaboPol-5 značky Struers za využití brusných papírů SiC a přítomnosti vody. Číselné označení brusných papírů je vztaženo k velikosti zrn SiC, jež daný

papír obsahuje. Čím vyšší číslo, tím jemnější je zrno. Přehled použitých brusných papírů SiC spolu s časy broušení je shrnut v Tab. 6.

**Tab. 6** Souhrn použitých brusných papírů spolu s časy broušení

Označení brusného papíru SiC	Délka broušení [min]
800	1,5
1000	2,5
1200	2,5
1500	3
2000	3
2500	4

Jelikož je dané zařízení vybaveno poloautomatickým přitlačným mechanismem LaboForce-3, bylo broušení prováděno vždy po 3 vzorcích současně, což umožnilo podstatnou úsporu času, ale především zajištění kvalitního rovinného výbrusu.

### Leštění

Účelem leštění je odstranění rysek po předcházejícím broušení, nicméně ve srovnání s broušením již v podstatě nedochází k úbytku materiálu vzorku, případně je tento úbytek zanedbatelný.

K leštění bylo využito stejné aparatury jako v případě broušení, tedy zařízení Struers LaboPol-5. Brusný papír byl nahrazen textilním sukem, které bylo průběžně vlhčeno vodou s přídavkem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o dvou zrnitostech, a to  $1\text{ }\mu\text{m}$  a  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ . V případě zrnitosti  $1\text{ }\mu\text{m}$  byl leštící čas stanoven na 6 minut, v případě  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  pak 8 minut. Po ukončeném leštění byly vzorky důkladně opláchnuty vodou, lihobenzinem a vysušeny.

### Leptání

Finálním krokem metalografického výbrusu je leptání, které provádíme za účelem „vyvolání“ mikrostruktury materiálu. K leptání bylo použito směsného roztoku kyselin, konkrétně HF (Kyselina fluorovodíková – 38-40%),  $\text{HNO}_3$  (Kyselina dusičná – 65 %) a  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Kyselina octová ledová – 99,8 %). Přesný poměr je uveden v Tab. 7.

Samotné leptání probíhalo tak, že finálně vyleštěný vzorek byl ponořen do roztoku kyselin na dobu 5 s, opláchnut vodou, lihobenzinem a vysušen. Prvotní vizuální indikací úspěšného naleptání vzorku je zmatnění původně silně odrazivého povrchu.

**Tab. 7** Složení leptadla

<b>Složka</b>	<b>Množství [ml]</b>
HF	3
HNO <sub>3</sub>	5
CH <sub>3</sub> COOH	3

#### **4.2.2 Studium mikrostruktury**

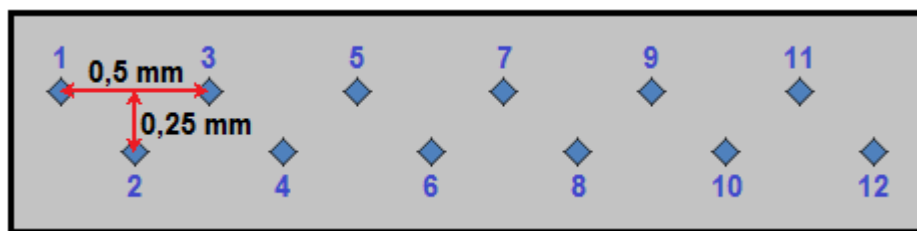
Mikrostruktura vzorků, zpracovaných metalografickým výbrusem, jež je popsán v předchozí kapitole, byla poté při různých zvětšeních (50x, 100x, 200x, 500x a 1000x) studována na inverzním metalografickém mikroskopu OLYMPUS GX51 vybaveném digitální kamerou OLYMPUS DP12.

Výsledné snímky mikrostruktur, které odpovídají jednotlivým vzorkům, jsou za účelem přehlednosti situovány v kapitole 4.3.

#### **4.2.3 Mikrotvrdost**

Dalším krokem experimentální části bylo vyhodnocení mikrotvrdosti daných vzorků dle Vickerse. Stanovení bylo provedeno na automatickém mikrotvrdoměru FUTURE-TECH FM-100 s řídicí jednotkou FM-ARS900. Podstatou je kolmé vtlačení zkušebního indentoru (vnikajícího tělesa) definovanou silou (zatížením) do povrchu vzorku po určitý čas. Z výsledných uhlopříček vtisku a zatížení je pak stanovena hodnota mikrotvrdosti.

Vzhledem k podélnému tvaru vzorků byla mikrotvrdost měřena ve středové části paralelně s okrajem vzorku, a to v rozsahu 12 vpichů. Princip rozložení jednotlivých vpichů spolu s rozestupy je možné sledovat na Obr. 29. Zatížení odpovídalo 0,1 kg. Naměřené hodnoty spolu se snímky vybraných vpichů lze nalézt v kapitole 4.3.



**Obr. 29** Schematické rozložení jednotlivých vpichů na povrchu vzorku

#### 4.2.4 Fázová analýza

Za účelem detailnějšího pohledu na dané mikrostruktury bylo po optické mikroskopii provedeno pozorování pomocí řádkovací elektronové mikroskopie (SEM), která umožňuje dosažení mnohem větších zvětšení. Konkrétně bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-6490LV, vybaveného INCA x-act analyzátozem. Mimo hodnocení mikrostruktury byla tedy ve vybraných oblastech mikrostruktury provedena energiově disperzní analýza (EDX), díky které bylo zjištěno přesné chemické složení.

Je také nezbytné zmínit, že na rozdíl od předešlých stanovení (optická mikroskopie, mikrotvrdost), kdy byly vzorky v naleptaném stavu, v případě SEM stanovení byly vzorky analyzovány ve stavu naleštěném. Po předchozích měřeních bylo tedy na vybraných vzorcích nutné provést opětovně metalografický výbrus, ale pouze do etapy leštění. Dalším rozdílem oproti předchozím stanovením je počet analyzovaných vzorků. V tomto případě nebyly analyzovány všechny vzorky, ale jen vzorky vybrané.

Výsledky tohoto měření jsou obdobné jako v případě výsledků z optické mikroskopie a ze stanovení mikrotvrdosti situovány v kapitole 4.3.

### 4.3 Výsledky experimentální části

Cílem této části je prezentace výsledků všech stanovení a měření vykonaných v rámci experimentálních prací. Konkrétně se jedná o snímky mikrostruktur všech vzorků, SEM snímky vybraných vzorků a získané hodnoty mikrotvrdosti. SEM snímky obsahují číselně označené oblasti, kde byla provedena EDX analýza. Tato čísla odpovídají vždy číslům v tabulkách pro příslušný vzorek. Všechny snímky odpovídají řezům v podélném tvaru.

Výsledky jsou předkládány postupně po jednotlivých vzorcích, s výjimkou výsledných hodnot mikrotvrdosti, které jsou hromadně shrnuty v kapitole 4.3.11.

#### 4.3.1 Výchozí materiál

Výchozím materiálem, jak je již diskutováno v kapitole 4.1.1 byl drát z NiTi slitiny. Odpovídající mikrostrukturu při různých zvětšeních lze pozorovat na Obr. 30, 31 a 32.

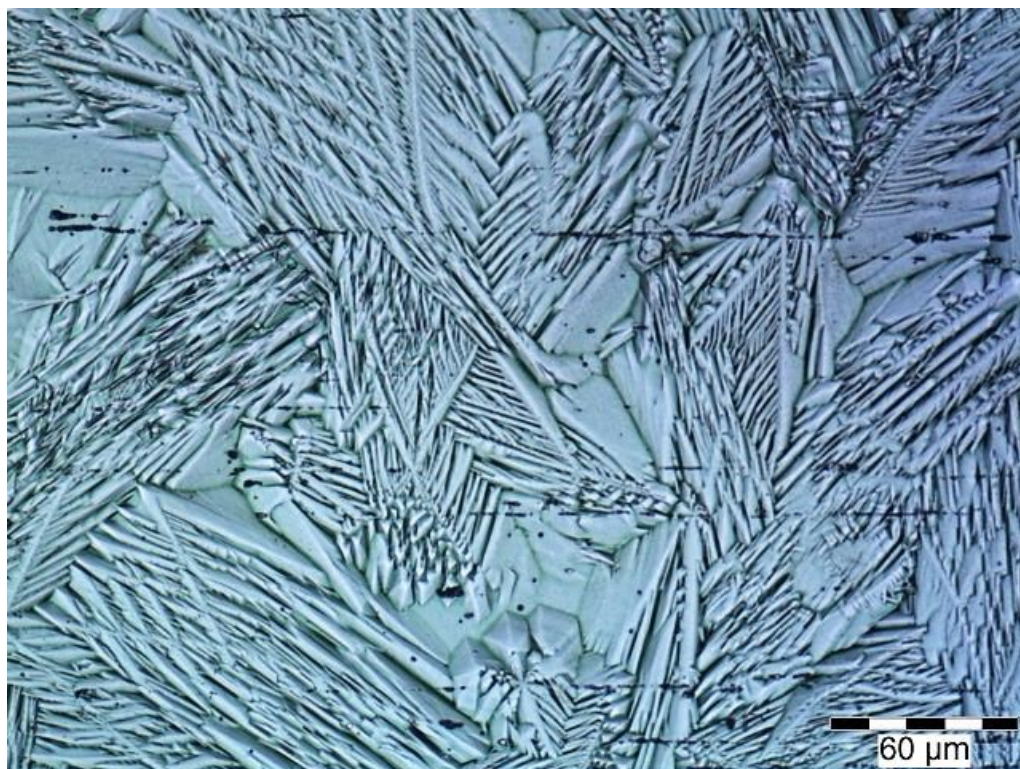
Na jednotlivých snímcích jsou velmi dobře pozorovatelné martenzitické jehlice a desky s různou prostorovou orientací. Mikrostruktura výchozího drátu je tedy tvořena převážně martenzitickou fází. Při větších zvětšeních (Obr. 31 a 32) je však patrné, že kromě martenzitické fáze se v materiálu nacházejí také sekundární fáze seřazené do rovnoběžných linií (s osou drátu), které souvisí s tvářecími procesy při výrobě drátu (kování, tažení přes průvlaky). Na délku mají tyto útvary velikost i několik desítek  $\mu\text{m}$ .

Kulovité útvary, viditelné především na Obr. 32, nejsou strukturní složky/fáze, jedná se o leptací artefakty.

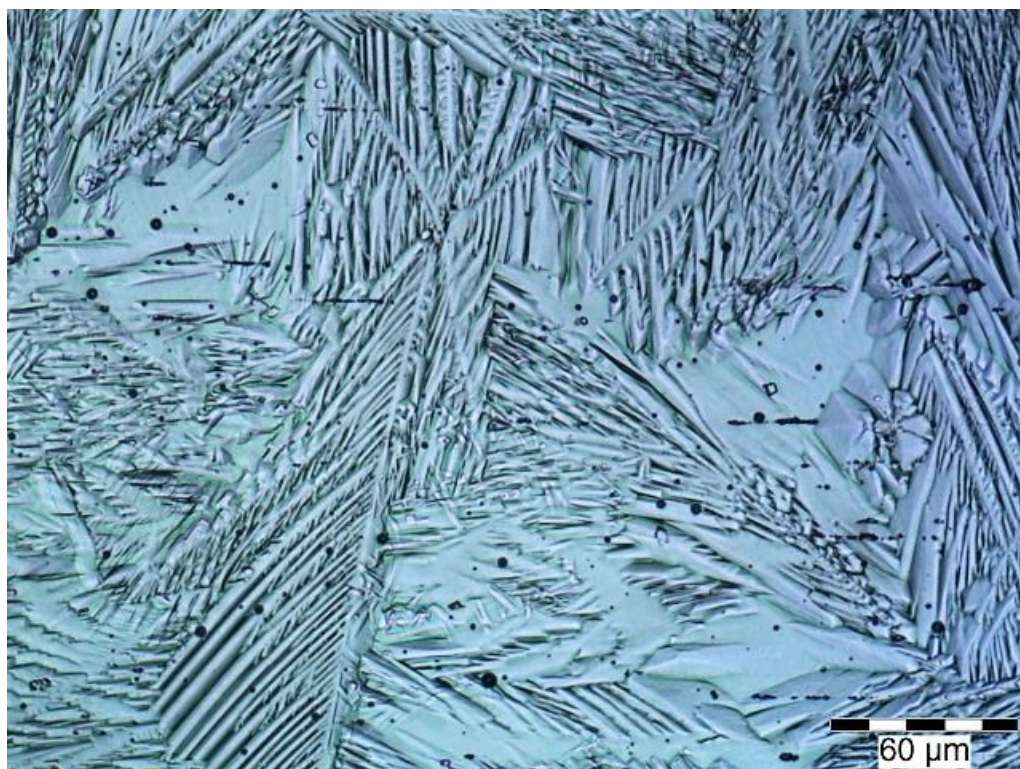


**Obr. 30** Mikrostruktura výchozího NiTi drátu





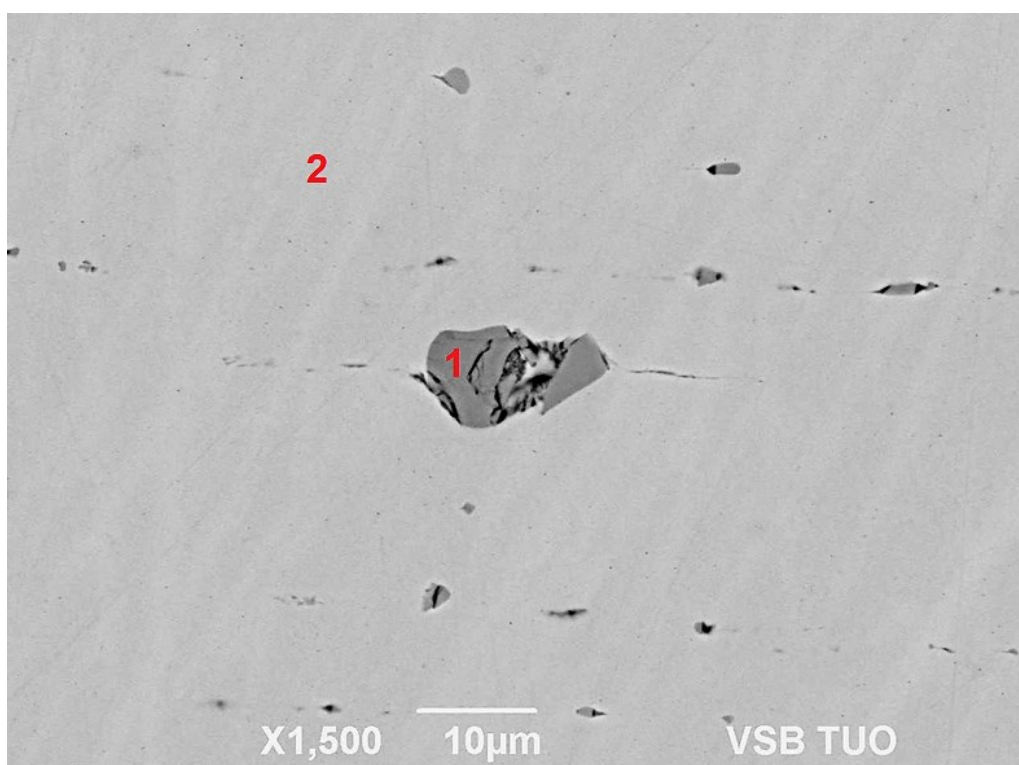
**Obr. 31** Detail mikrostruktury výchozího NiTi drátu



**Obr. 32** Detail mikrostruktury výchozího NiTi drátu



Následující Obr. 33, 34 a 35 představují SEM snímky výchozího materiálu v naleštěném stavu. Obdobně jako v případě optické mikroskopie i zde byly pozorovány částice uspořádané do protáhlých linií. Na základě EDX analýzy, jejíž výsledky jsou shrnuty v Tab. 8, je možné předpokládat, že se jedná o zoxidované částice  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (analyzované oblasti č. 3, Obr. 34 a 35), které jsou důsledkem rozdrobení větších částic při výrobě drátu. Mimo uspořádání drobných částic do protáhlých řad je pozorován také výskyt větších samostatných částic  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  ostrohranného charakteru, některé s drobnými prasklinami uvnitř (analyzované oblasti č. 1, Obr. 34 a 35). EDX analýza matrice pak odpovídá analyzovaným oblastem č. 2.

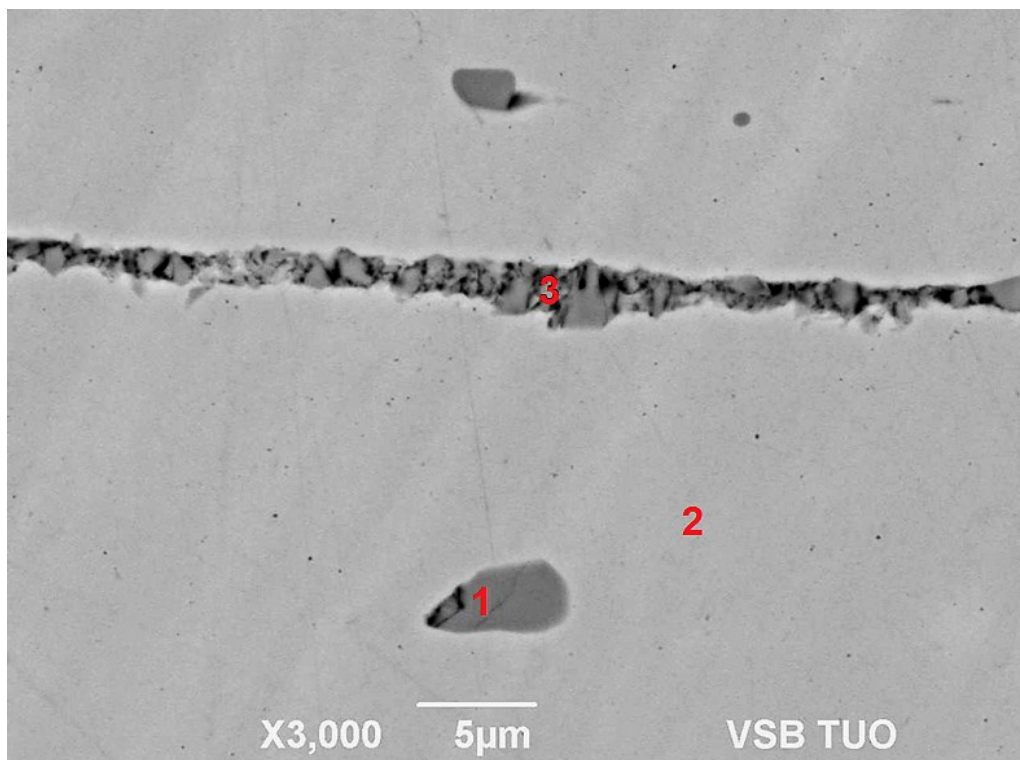


**Obr. 33** SEM snímek pro EDX analýzu výchozího NiTi drátu

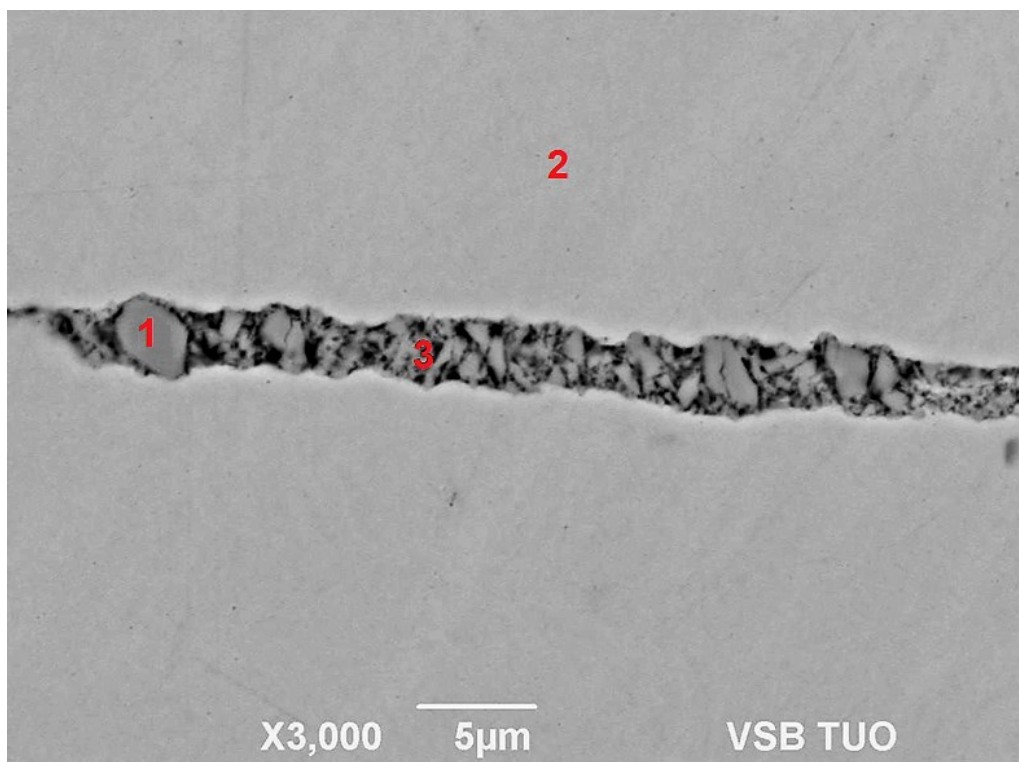
**Tab. 8** EDX analýza přítomných fází a oblastí

Oblast	Prvek					
	O		Ti		Ni	
	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]
1	-	-	62,8	67,42	37,2	32,58
2	-	-	45,76	50,84	54,24	49,16
3	7,50	20,76	54,70	50,66	37,8	28,58

Z chemického složení matrice je vidět jistý odklon od výrobcem deklarovaného složení (50,74 at. % Ni), který je však možné odůvodnit standardní chybou měření (do 5 %). Jiným důvodem pak mohou být jevy spojené s vylučováním sekundární fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (již při prvotní výrobě), které jsou probrány v souhrnné diskuzi na konci kapitoly.



**Obr. 34** SEM snímek pro EDX analýzu výchozího NiTi drátu



**Obr. 35** SEM snímek pro EDX analýzu výchozího NiTi drátu

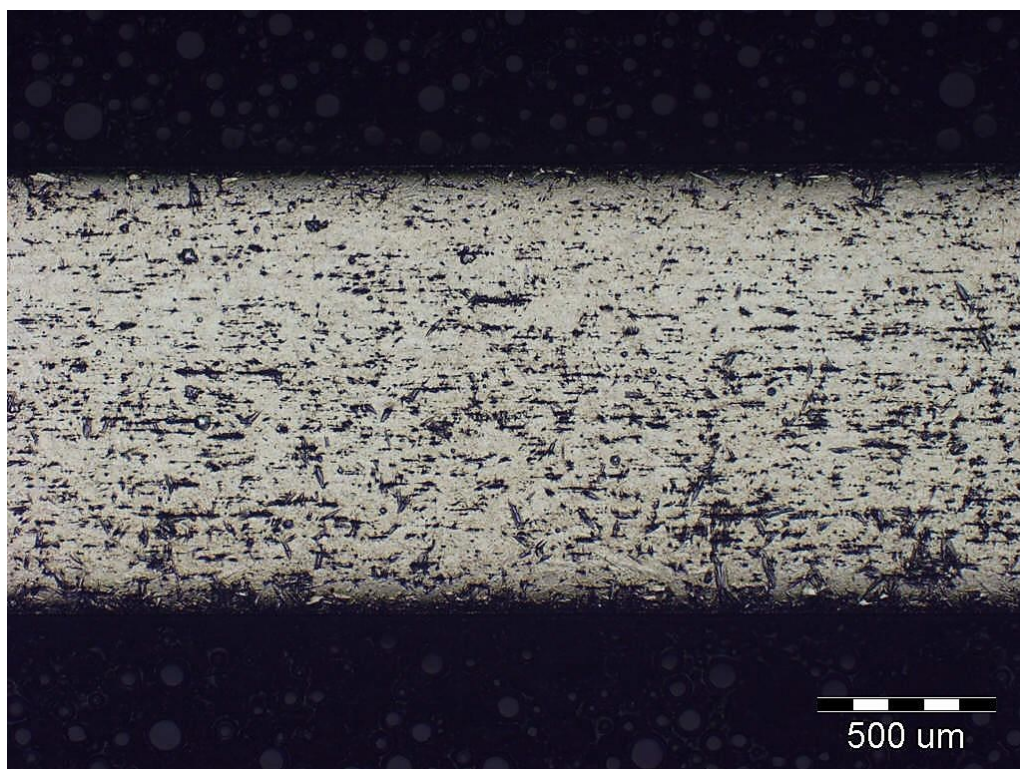
#### 4.3.2 Výchozí materiál po žihání při 600 °C

Mikrostrukturu odpovídající danému vzorku po žihání při teplotě 600 °C po dobu 1 h lze pozorovat na Obr. 36, 37, 38 a 39.

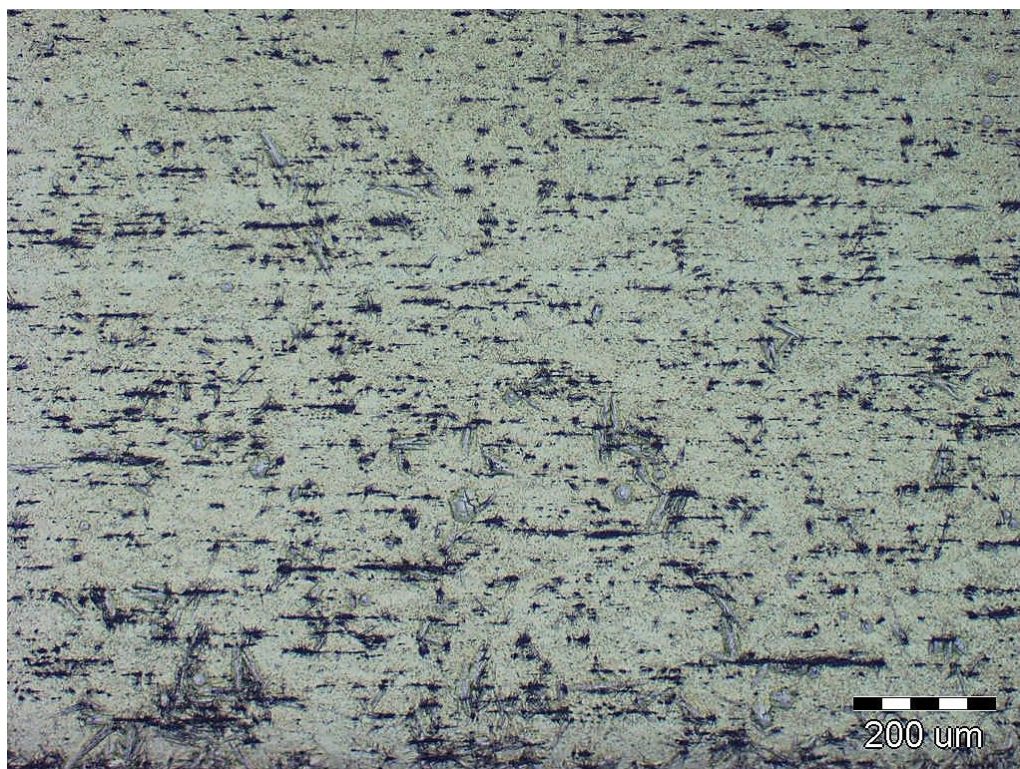
Z daných snímků je patrná přítomnost vysokého množství částic, které jsou rovnoběžné s osou drátu, stejně jako u výchozího materiálu bez žihání. Vzhledem k EDX analýze i předchozímu hodnocení mikrostruktury výchozího stavu, se jedná pravděpodobně o částice  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  fáze. Viditelný je také výskyt lokálních martenzitických jehlic a desek, které jsou formovány především v bezprostřední blízkosti částic (viz Obr. 38 a 39). Největší objemový podíl pak zaujímá austenitická NiTi fáze.

Významným rozdílem oproti výchozímu stavu je však výskyt velmi drobných precipitátů, ve tvaru disků, které jsou vidět zejména na Obr. 38 a 39 za použití aperturní clony.



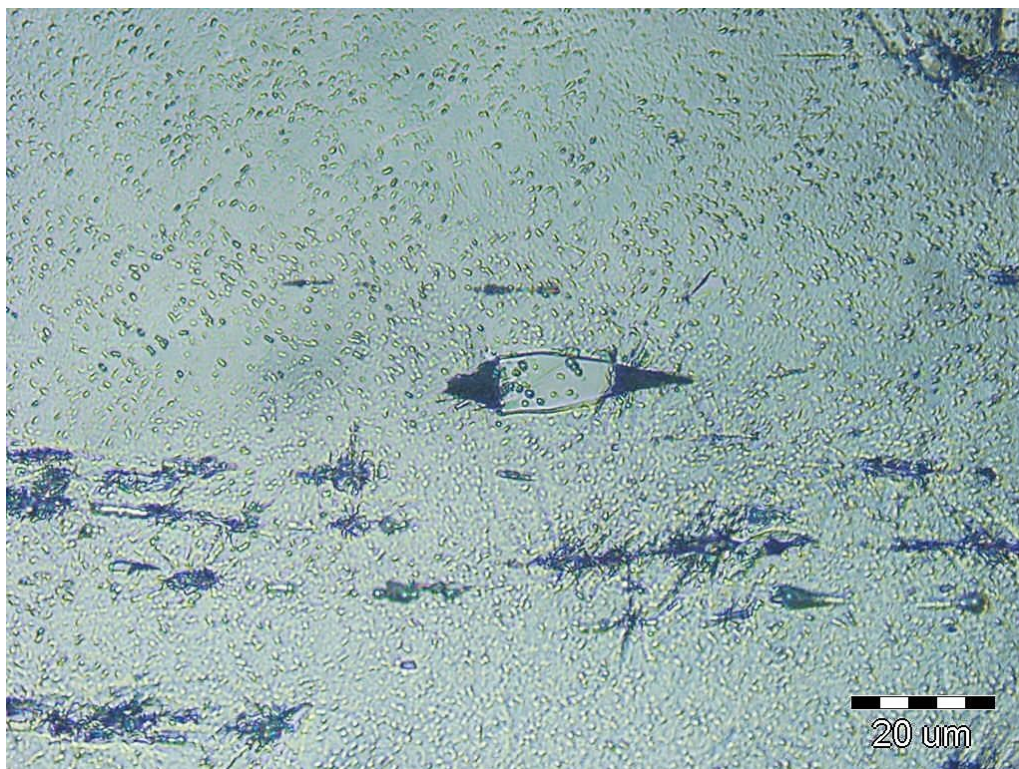


**Obr. 36** Mikrostruktura NiTi drátu po žíhání při 600 °C

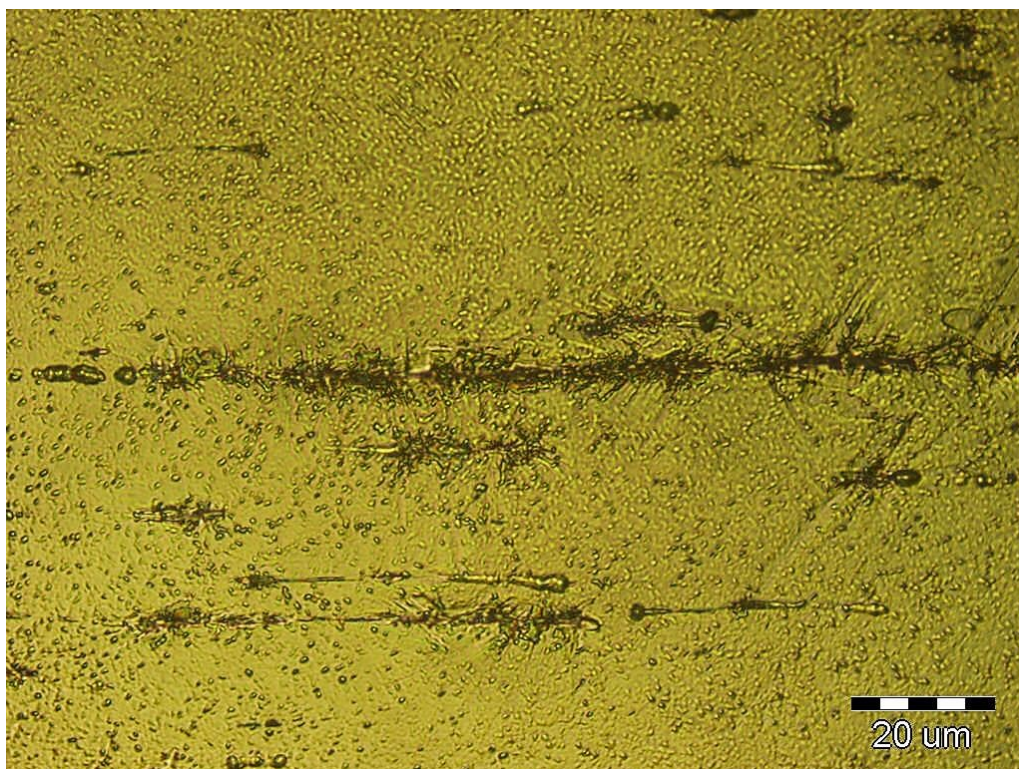


**Obr. 37** Mikrostruktura NiTi drátu po žíhání při 600 °C





**Obr. 38** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žihání při 600 °C (aperturní clona)



**Obr. 39** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žihání při 600 °C (aperturní clona)

Výsledné SEM snímky (Obr. 40, 41, 42 a 43) výchozího materiálu po žíhání jsou víceméně shodné se snímky pro výchozí stav, nicméně s velmi podstatným rozdílem, který je pozorovatelný i na snímcích pořízených optickou mikroskopií. Teplotní expozice vyvolala v materiálu precipitaci velmi jemných částic ve formě disků. Tuto skutečnost lze pozorovat ve větší či menší míře na všech SEM snímcích pro daný vzorek po žíhání, ale především na Obr. 41 a 43.

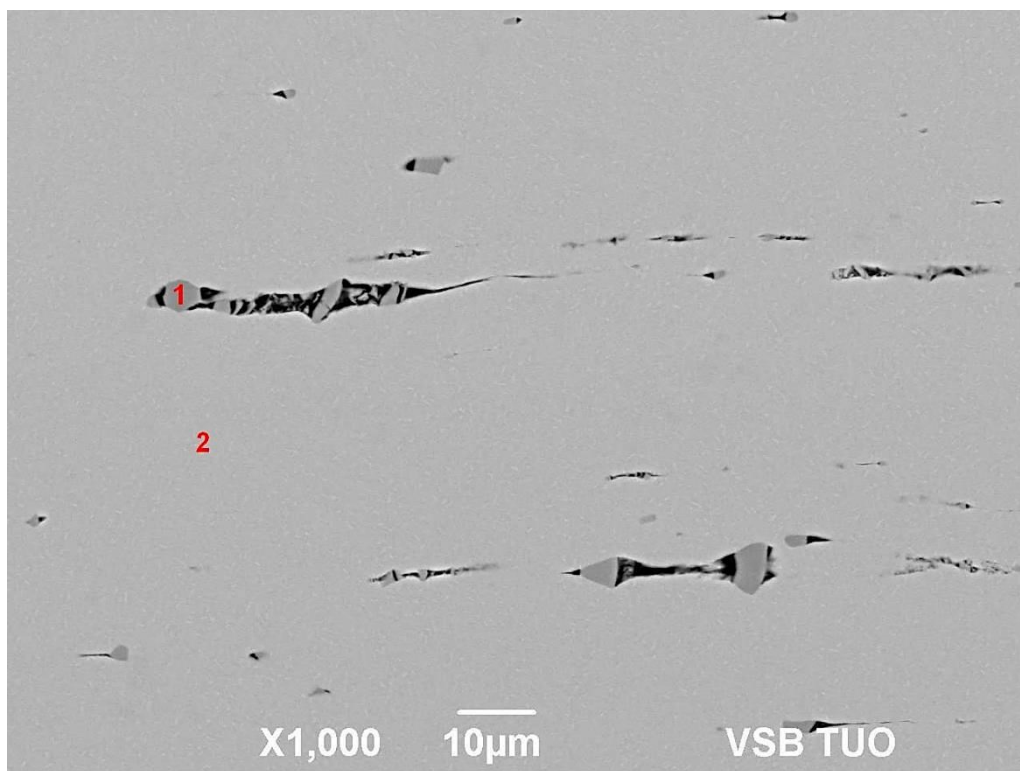
EDX analýza precipitátů nebyla možná z důvodu jejich velmi malé velikosti. Délka precipitátů se nejčastěji pohybuje okolo 1  $\mu\text{m}$ , tloušťka pak v rozmezí přibližně 0,15-0,25  $\mu\text{m}$ , lze však lokálně nalézt i precipitáty menších rozměrů. Možná konkrétní povaha precipitátů je probrána v souhrnné diskuzi na konci kapitoly.

Mimo precipitátů byly obdobně jako v případě SEM snímků pro výchozí stav i zde pozorovány částice uspořádané do protáhlých linií (Obr. 40 a 41). Na základě EDX analýzy, jejíž výsledky jsou shrnuty v Tab. 9, je možné předpokládat, že se jedná o částice  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ .

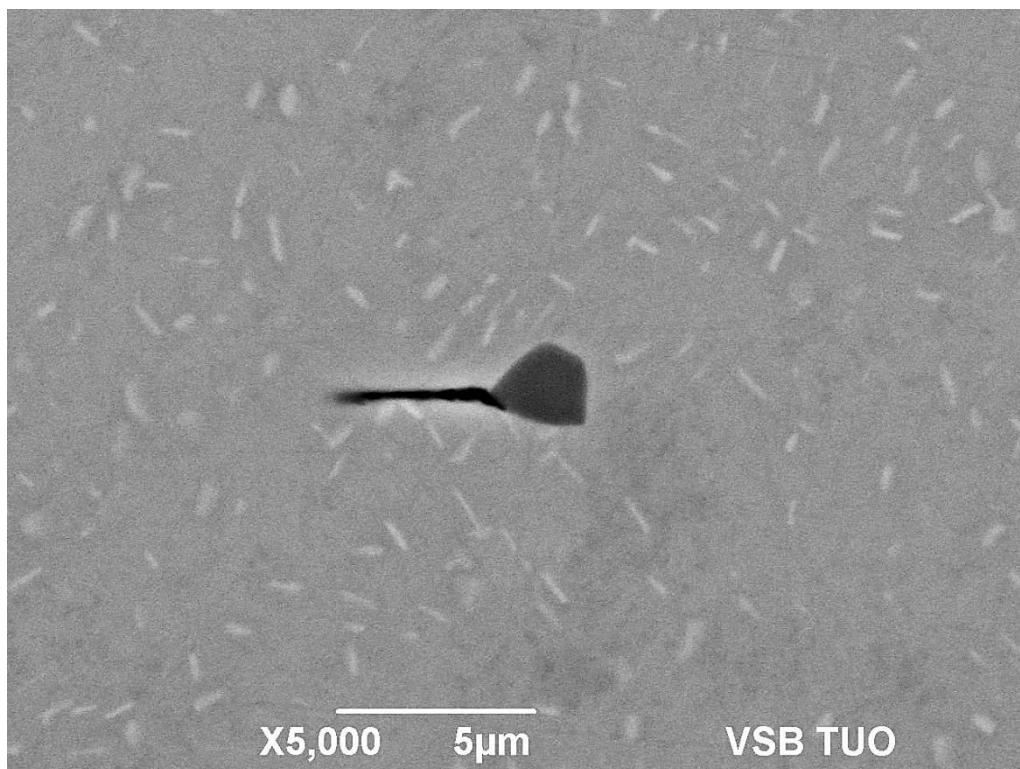
**Tab. 9** EDX analýza přítomných fází a oblastí

	Prvek			
	Ti		Ni	
Oblast	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]
1	63,13	67,73	36,87	32,27
2	45,75	50,82	54,25	49,18
Plošně	45,97	51,05	54,03	48,95

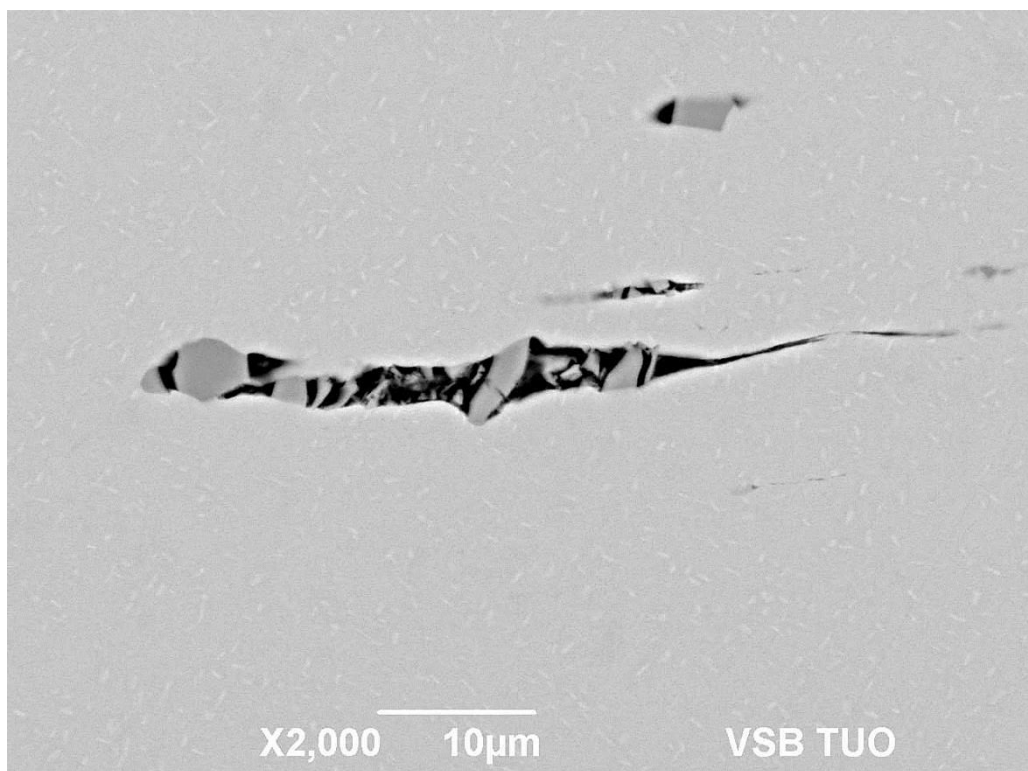




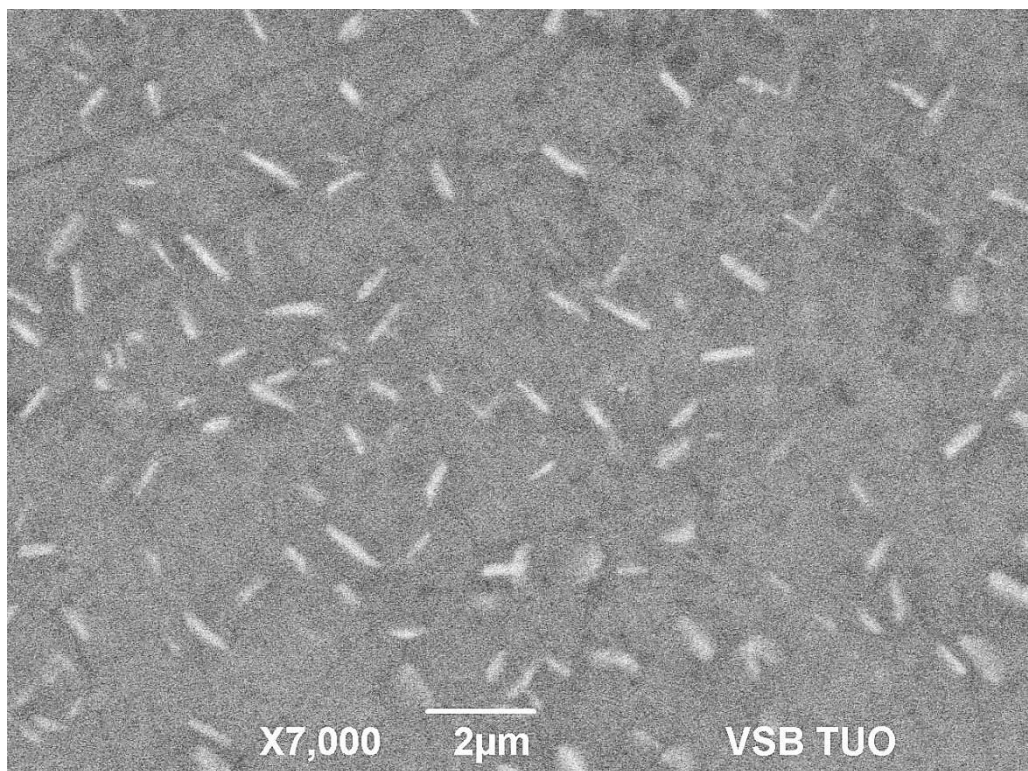
**Obr. 40** SEM snímek pro EDX analýzu NiTi drátu po žíhání při 600 °C



**Obr. 41** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C



**Obr. 42** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C



**Obr. 43** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C  
– precipitáty



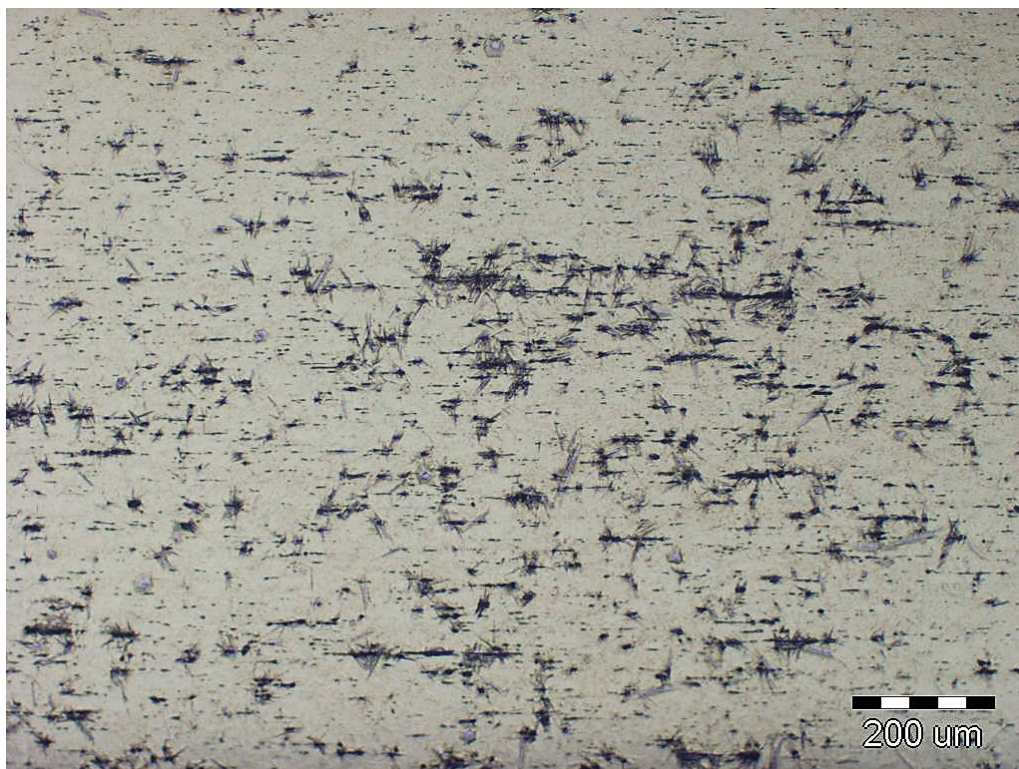
#### 4.3.3 Žihání a stárnutí při 250 °C

Mikrostruktura vzorku po žihání a stárnutí při 250 °C je znázorněna na Obr. 44, 45 a 46. Z daných obrázků je patrné, že teplotní expozice při dané teplotě nevyvolala v mikrostruktuře materiálu žádné zásadní změny. Ta je tvořena podobně jako u vzorku po rozpouštěcím žihání austenitickou fází NiTi, částicemi fáze  $Ti_2Ni$  v protáhlých formacích a martenzitickými jehlicemi, případně deskami, které jsou přednostně situovány v oblastech výskytu částic  $Ti_2Ni$ . Tato skutečnost je zachycena především na Obr. 46, který byl pořízen za využití aperturní clony.

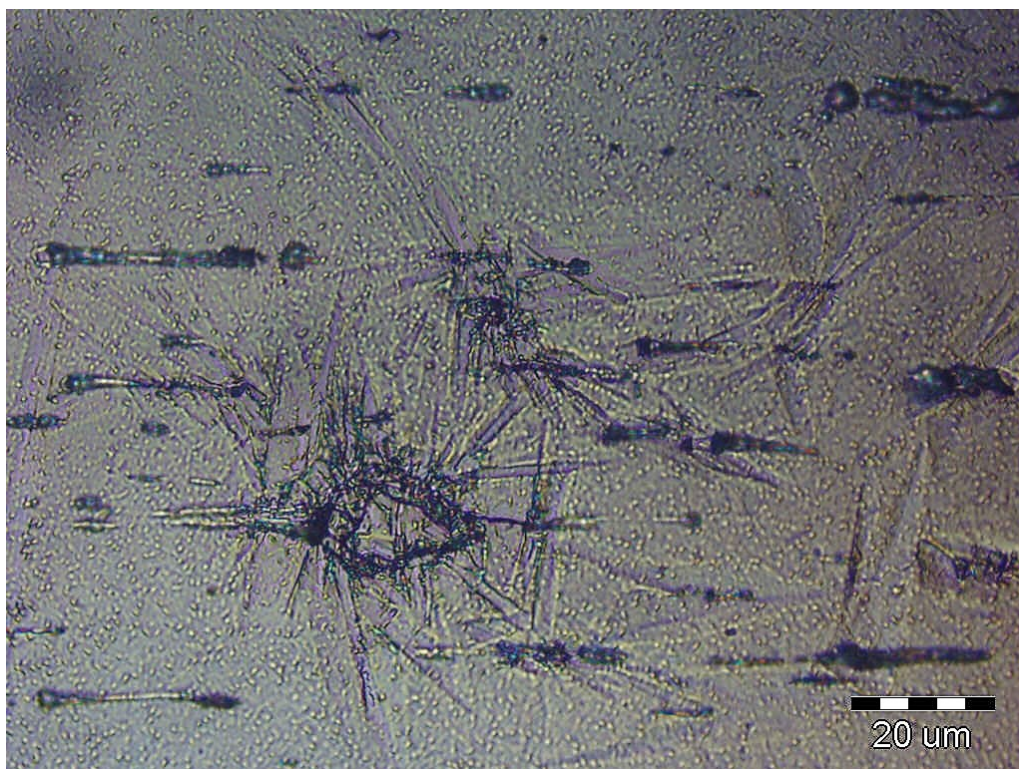


**Obr. 44** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 250 °C





**Obr. 45** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 250 °C



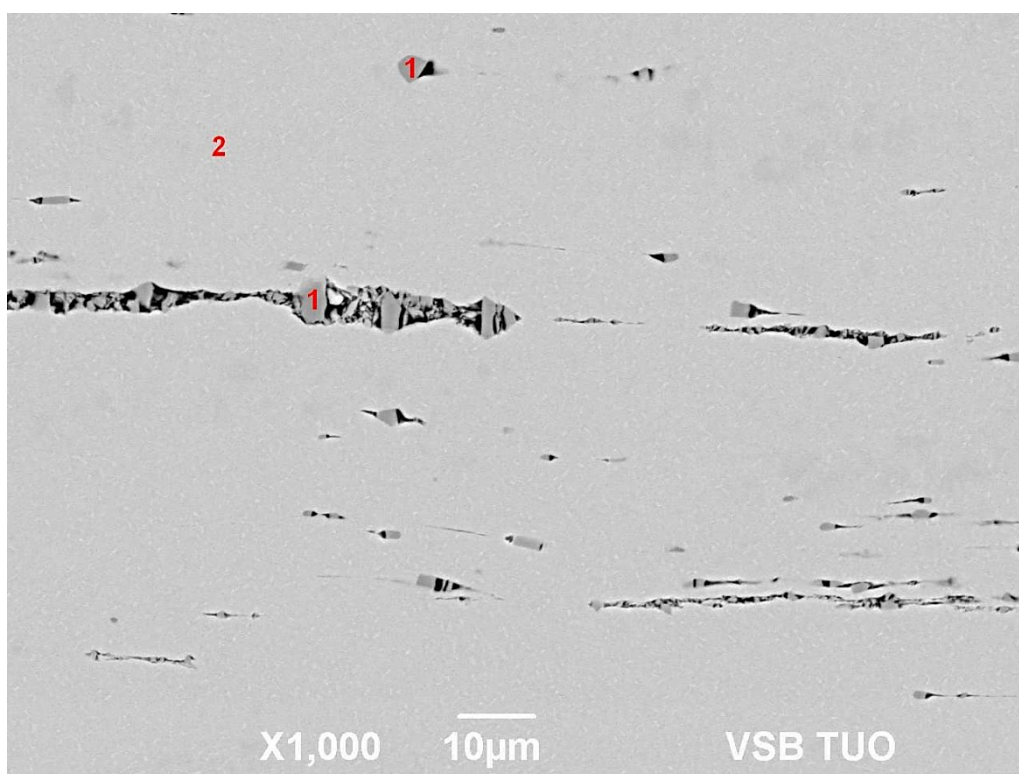
**Obr. 46** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 250 °C  
– martenzitické jehlice a shluky částic (aperturní clona)

Stejně jako v případě snímků pořízených pomocí optické mikroskopie, tak i v případě SEM snímků (Obr. 47, 48, 49 a 50) nepozorujeme žádné výraznější změny. Opět jsou viditelné zejména částice fáze  $Ti_2Ni$ , a to buď samostatně, nebo jako v předchozích případech, ve formě protáhlých liniových pásů orientovaných ve směru tvářecích procesů.

Mimo tyto útvary je na snímcích patrné velké množství velmi jemných precipitátů (zejména Obr. 48 a 50). Jejich velikost je podobná jako v předchozím případě. Délka se pohybuje v rozmezí od přibližně 0,5-1  $\mu m$ , tloušťka pak v intervalu 0,1-0,25  $\mu m$ . Častěji je nicméně pozorován výskyt precipitátů s velikostmi blízkými spodním hranicím těchto intervalů. Výsledky z EDX analýzy pro daný vzorek jsou pak shrnuty v Tab. 10.

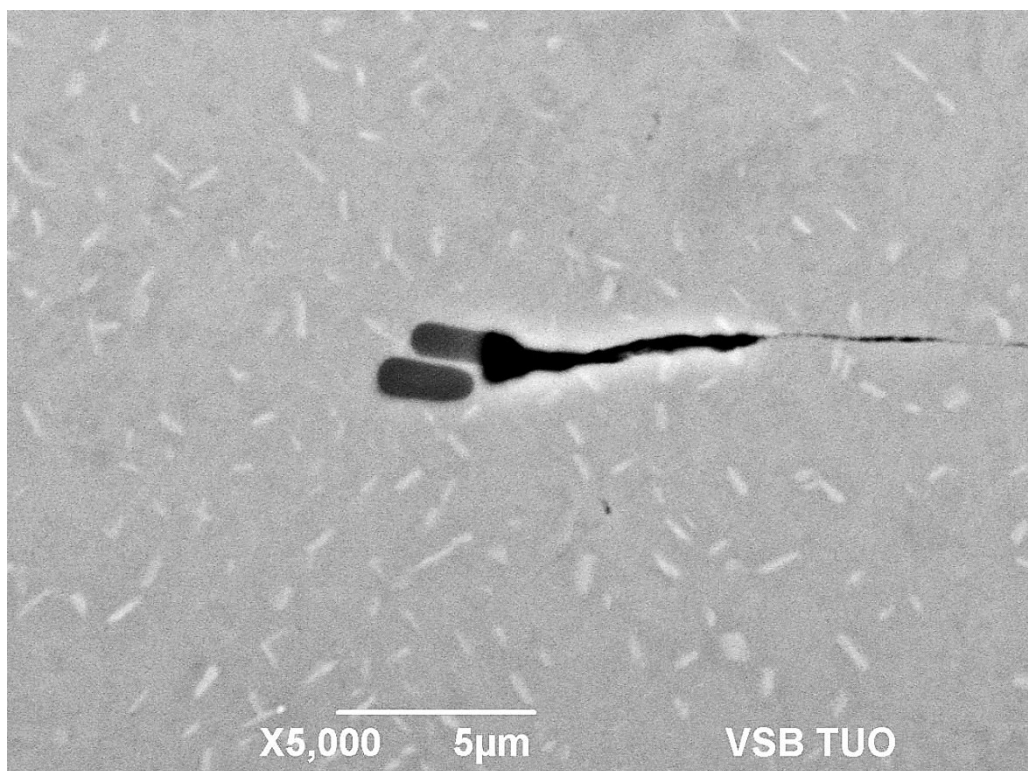
**Tab. 10** EDX analýza přítomných fází a oblastí

	Prvek			
	Ti		Ni	
Oblast	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]
1	62,82	67,44	37,18	32,56
2	45,59	50,67	54,41	49,33
Plošně	45,52	50,6	54,48	49,4

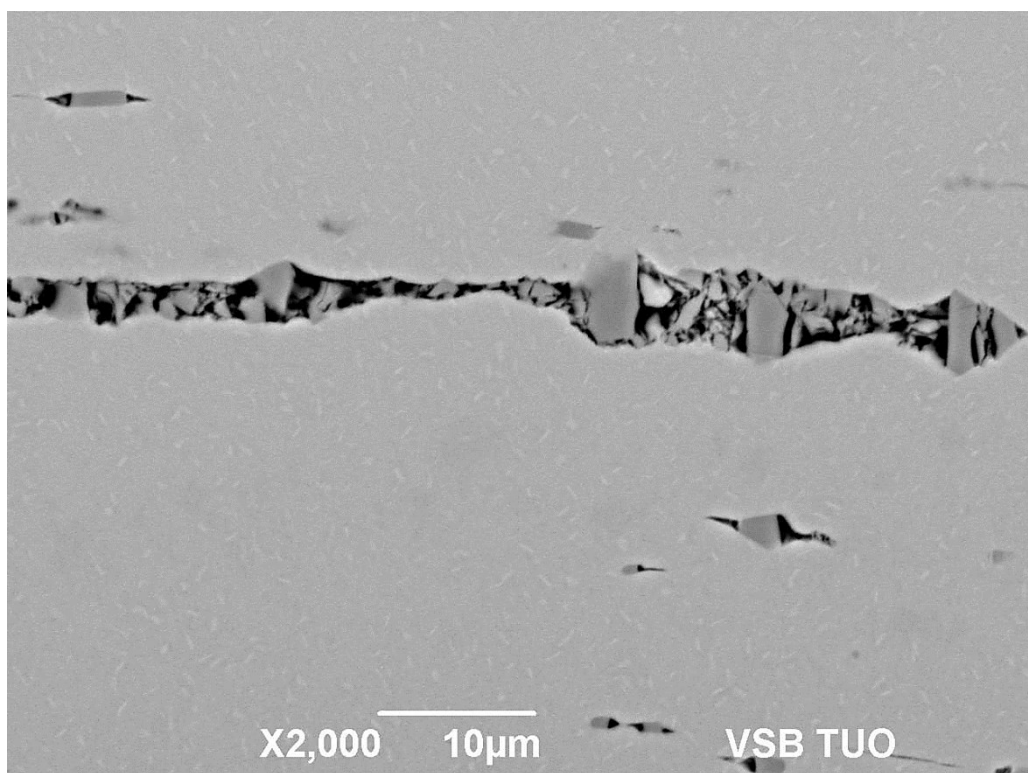


**Obr. 47** SEM snímek pro EDX analýzu NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 250 °C

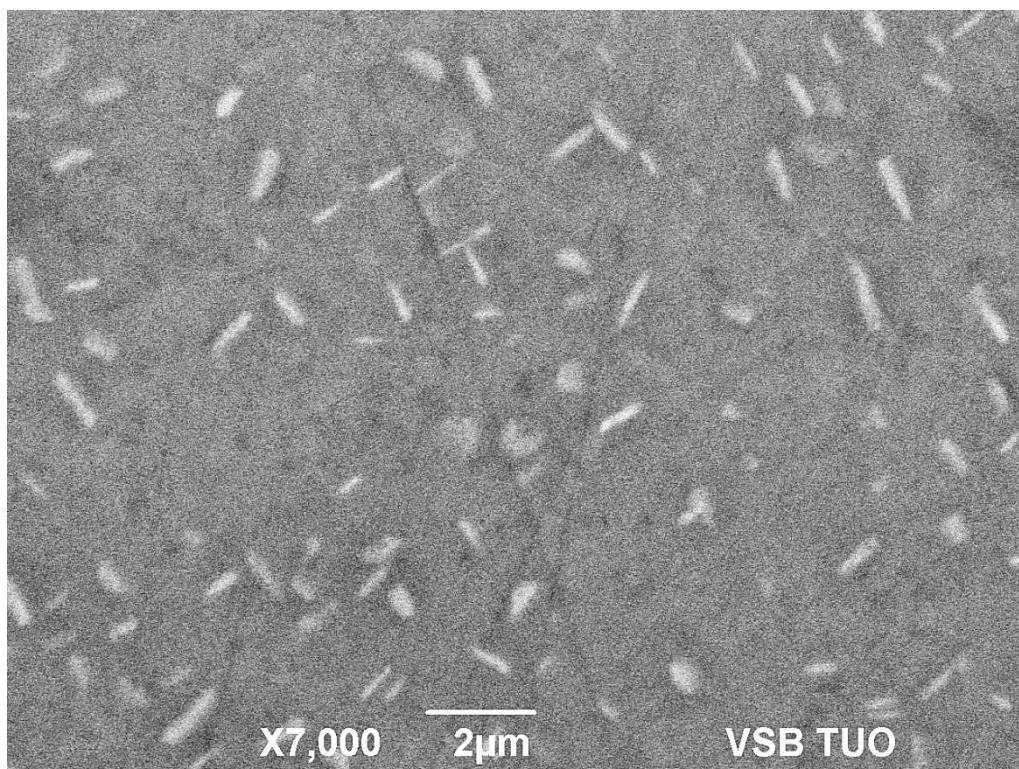




**Obr. 48** SEM snímek NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 250 °C



**Obr. 49** SEM snímek NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 250 °C



**Obr. 50** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 250 °C  
– precipitáty

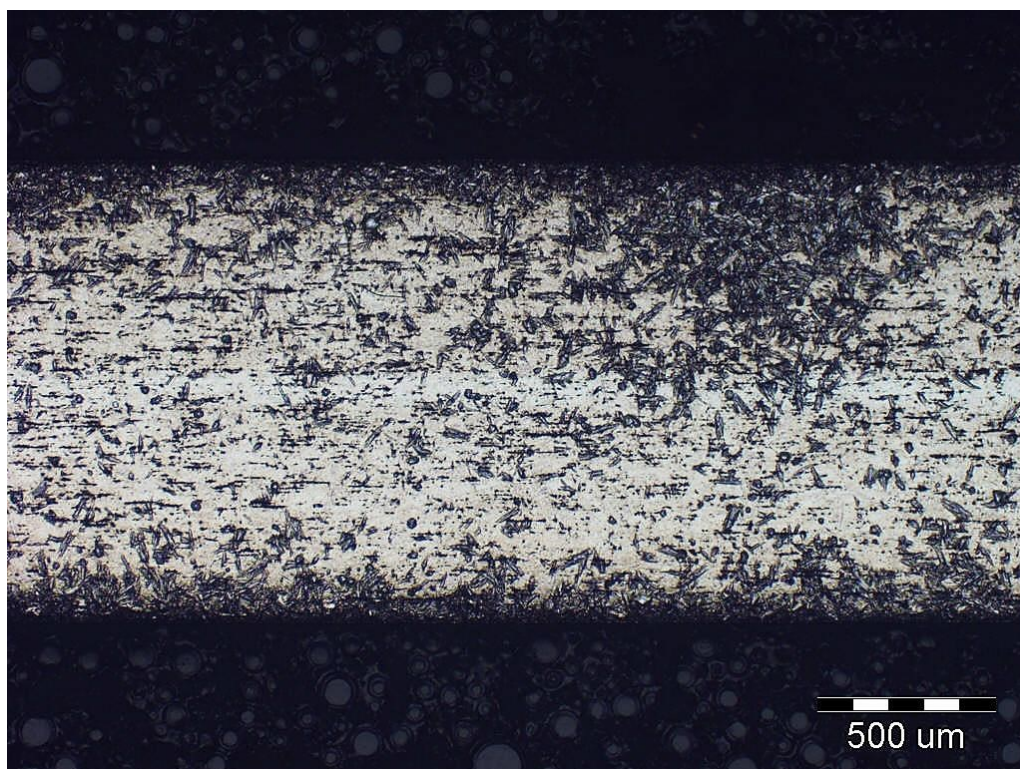
#### **4.3.4 Žíhání a stárnutí při 270 °C**

Snímky mikrostruktury odpovídající danému stavu po žíhání a stárnutí při 270 °C lze sledovat na Obr. 51, 52 a 53.

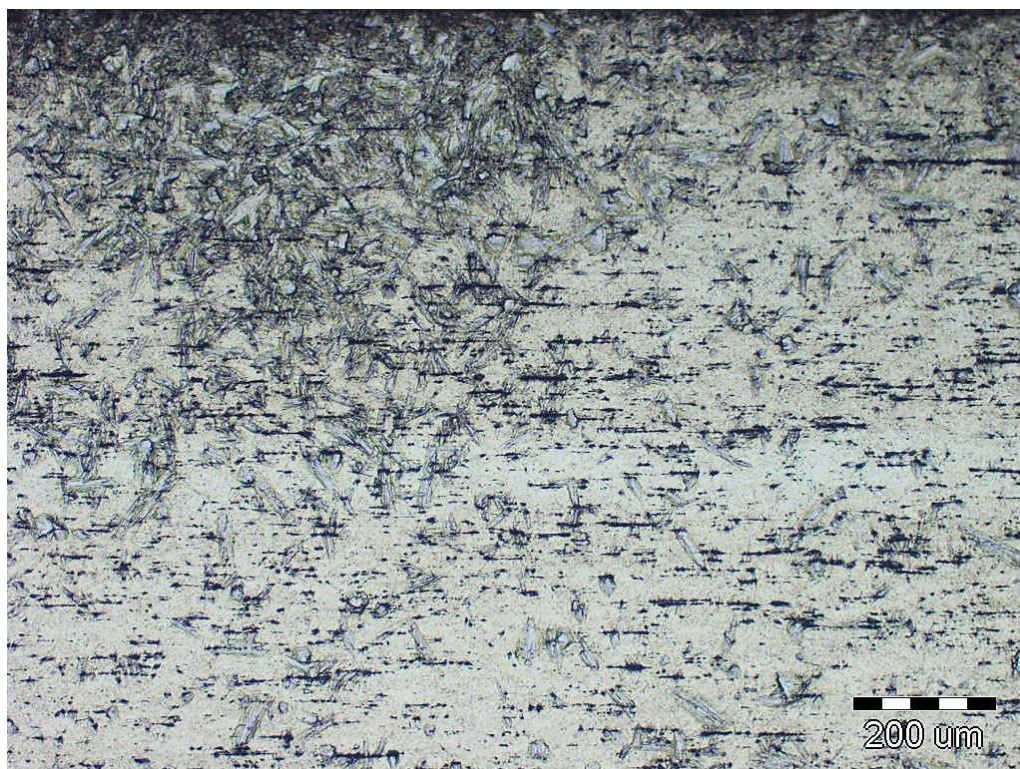
Mikrostruktura je podobná jako v předchozím případě, tzn., je tvořena austenitickou fází NiTi, protáhlými rovnoběžnými shluky částic  $Ti_2Ni$  fáze a martenzitickými jehlicemi a deskami. Nicméně ve srovnání s předchozím stavem je patrný nárůst objemového podílu martenzitu ve struktuře. Ten je vyloučen v určitém procentu v celém objemu vzorku, nicméně je velmi dobře patrné, že jeho rozložení ve struktuře je poměrně nerovnoměrné. Je situován především v povrchových oblastech vzorku (Obr. 51 a 52).

SEM fotodokumentace a EDX analýza nebyly pro vzorek v tomto stavu provedeny.



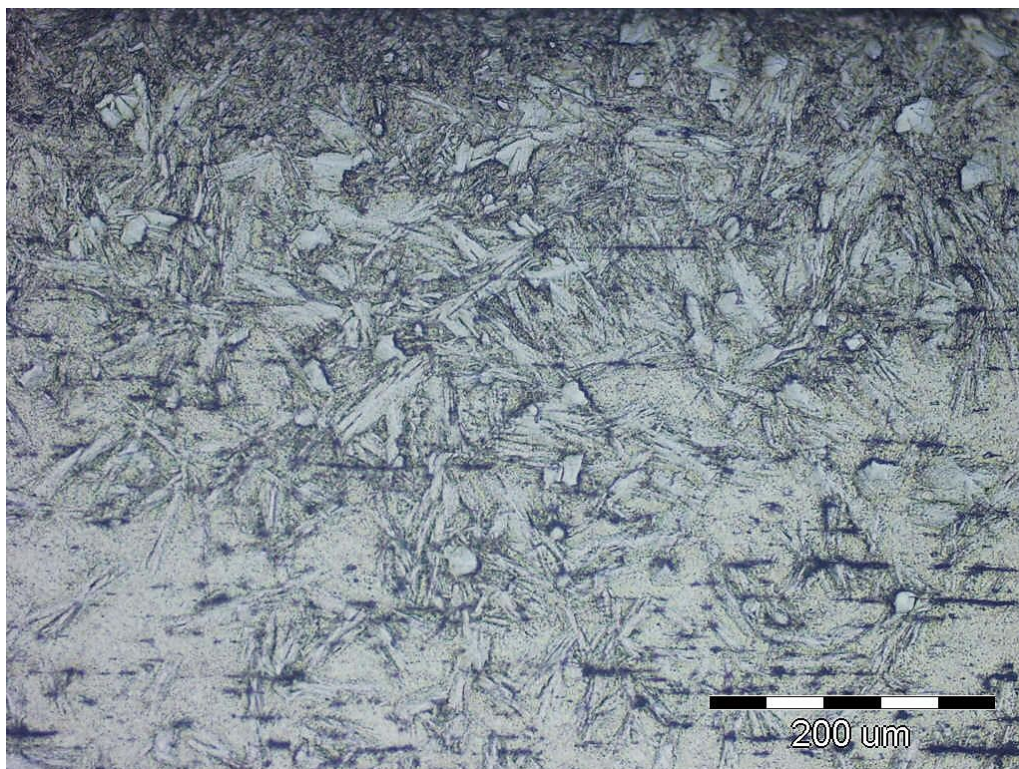


**Obr. 51** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 270 °C



**Obr. 52** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 270 °C  
– martenzitické desky a shluky částic v austenitické fázi





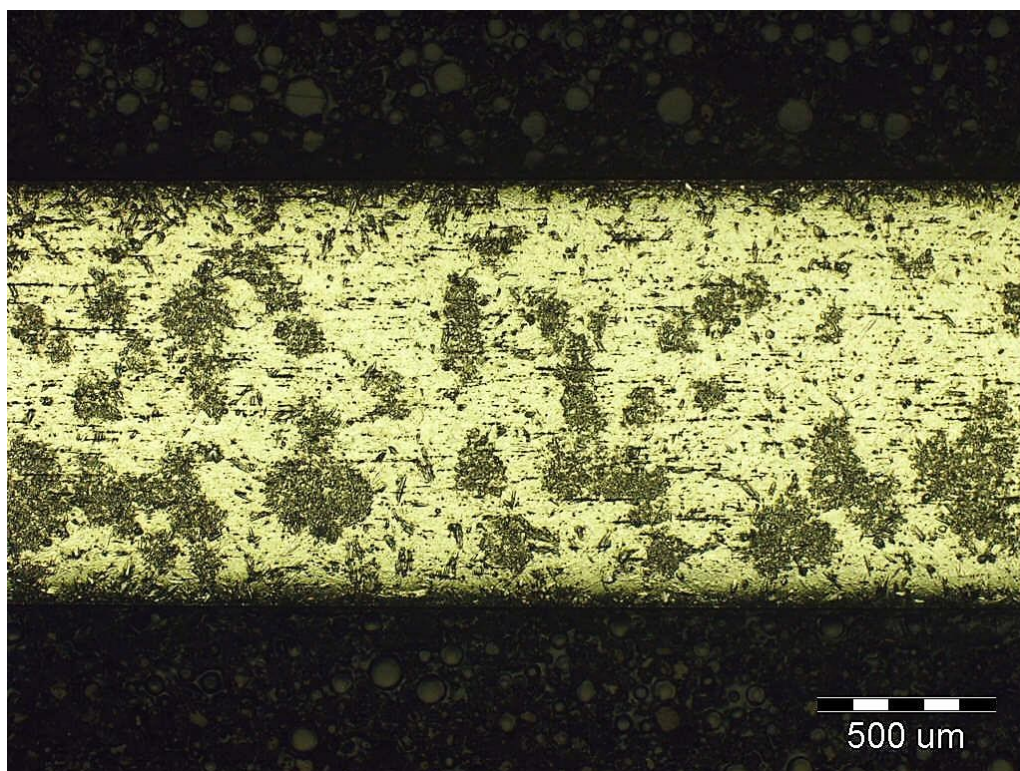
**Obr. 53** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 270 °C  
– martenzitické desky a shluky částic v austenitické fázi

#### 4.3.5 Žíhání a stárnutí při 290 °C

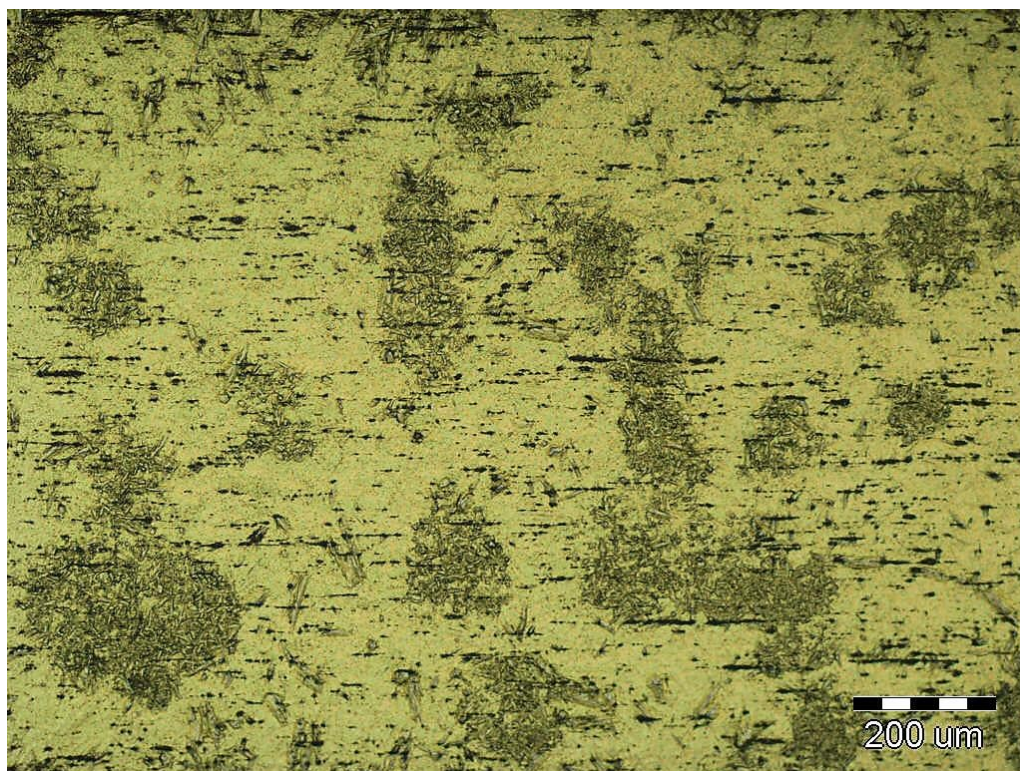
Mikrostruktura vzorku po žíhání a stárnutí při 290 °C je znázorněna na Obr. 54, 55 a 56. Její složení je podobné jako v předchozích případech, tedy austenitická fáze NiTi, protáhlé rovnoběžné shluky částic fáze  $Ti_2Ni$  a martenzitická fáze ve formě jehlic a desek. Rozdílem je opět především objemové procento martenzitické fáze, které narůstá, případně také způsob vyloučení v materiálu.

V předchozím případě se martenzit vyskytoval spíše v povrchových oblastech, v tomto případě již dochází k jeho formování i ve středové části, a to především ve formě jakýchsi martenzitických kolonií či shluků (Obr. 54). Detailnější pohled na tyto oblasti je zachycen na Obr. 56, kde lze sledovat poměrně homogenní distribuci martenzitických desek a částic fáze  $Ti_2Ni$ .



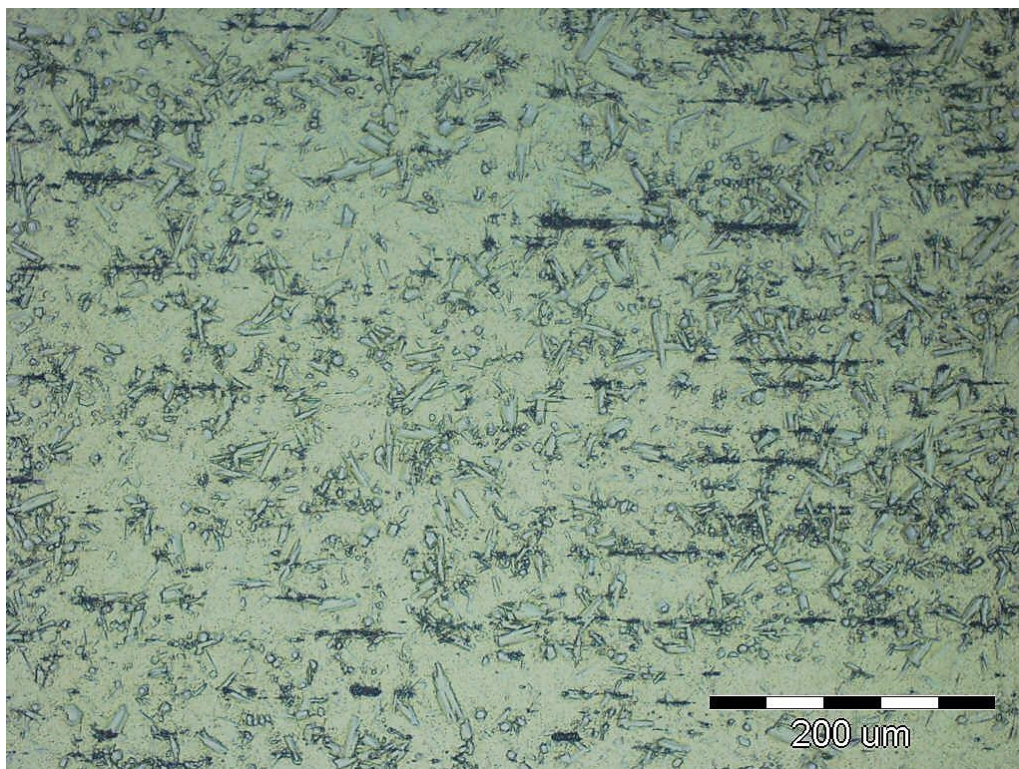


**Obr. 54** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 290 °C



**Obr. 55** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 290 °C  
– martenzitické kolonie a protáhlé shluky částic v austenitické fázi





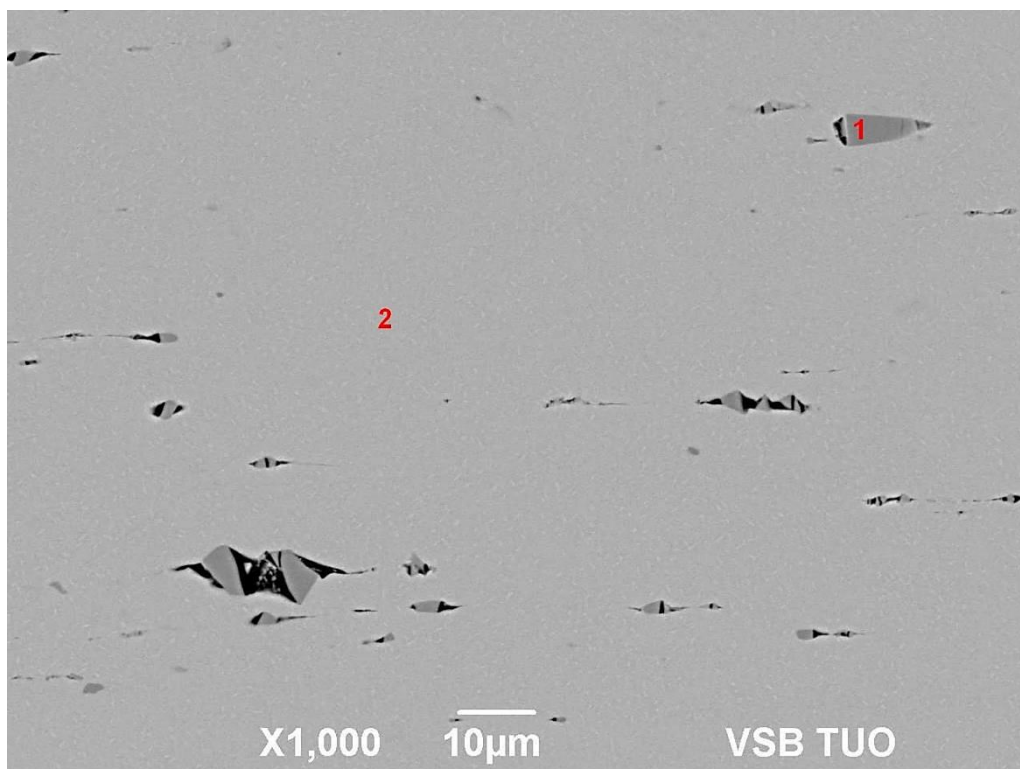
**Obr. 56** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 290 °C  
– martenzitická kolonie z Obr. 55

SEM snímky (Obr. 57, 58, 59 a 60) představují obdobnou strukturu jako v případě předešlých vzorků. Opět jsou pozorovány protáhlé ostrohranné útvary rozbitých částic  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  rovnoběžné se směrem tváření, samostatné částice  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a diskovité precipitáty velmi malých rozměrů (Obr. 58 a 60).

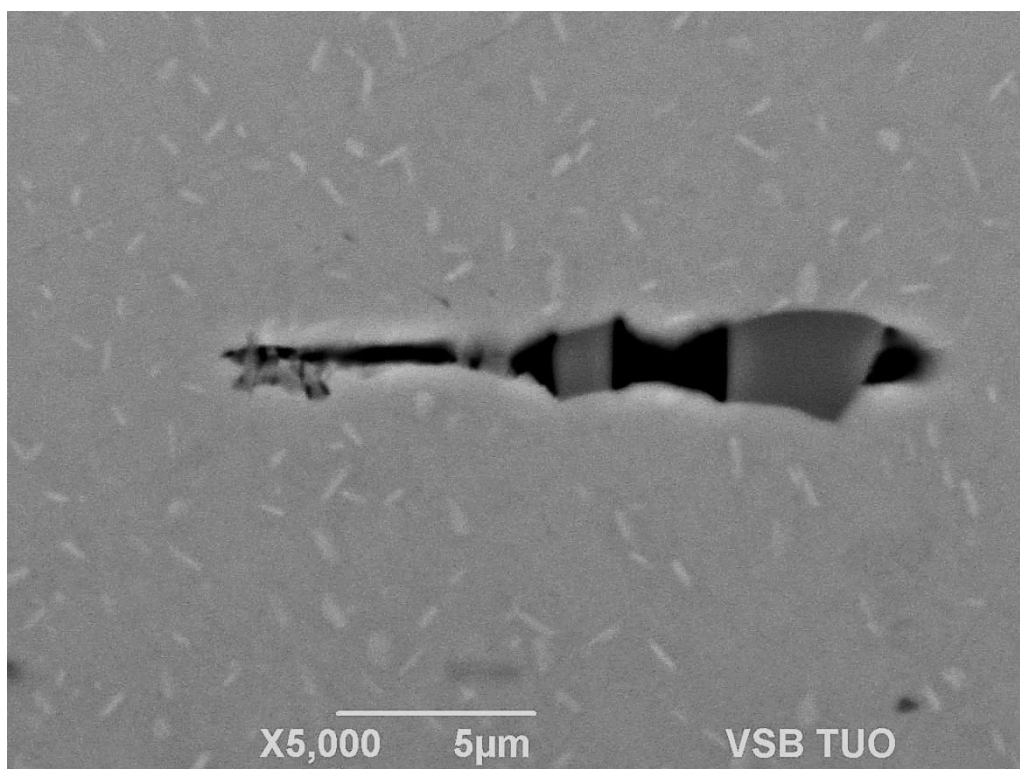
Velikostně jsou precipitáty srovnatelné s těmi na předchozích SEM snímcích. Průměrná délka se pohybuje okolo 1  $\mu\text{m}$ , tloušťka v rozmezí 0,1-0,15  $\mu\text{m}$ .

**Tab. 12** EDX analýza přítomných fází a oblastí

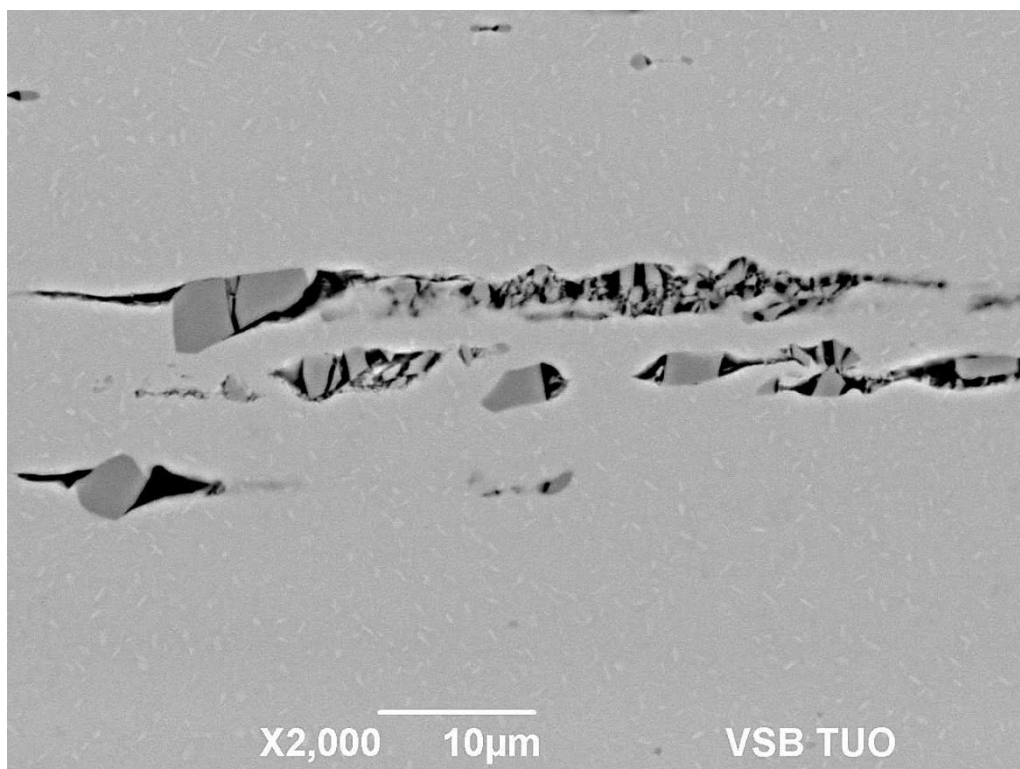
	Prvek			
	Ti		Ni	
Oblast	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]
1	62,86	67,47	37,14	32,53
2	45,38	50,46	54,62	49,54
Plošně	45,84	50,92	54,16	49,08



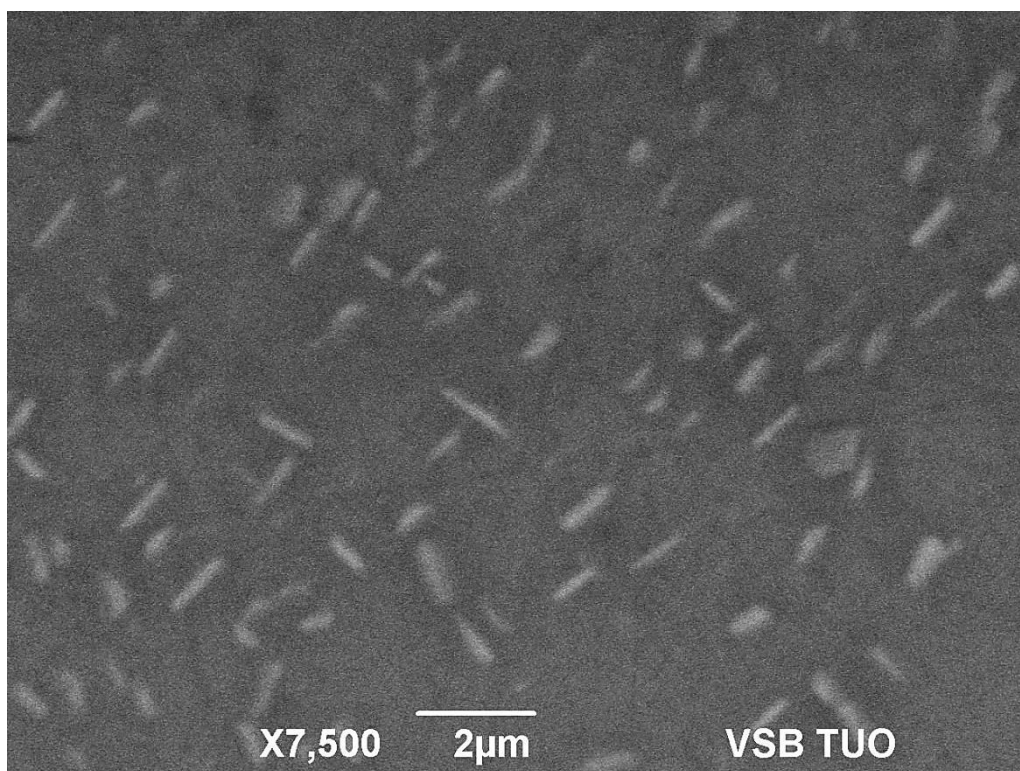
**Obr. 57** SEM snímek pro EDX analýzu NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 290 °C



**Obr. 58** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 290 °C



**Obr. 59** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 290 °C



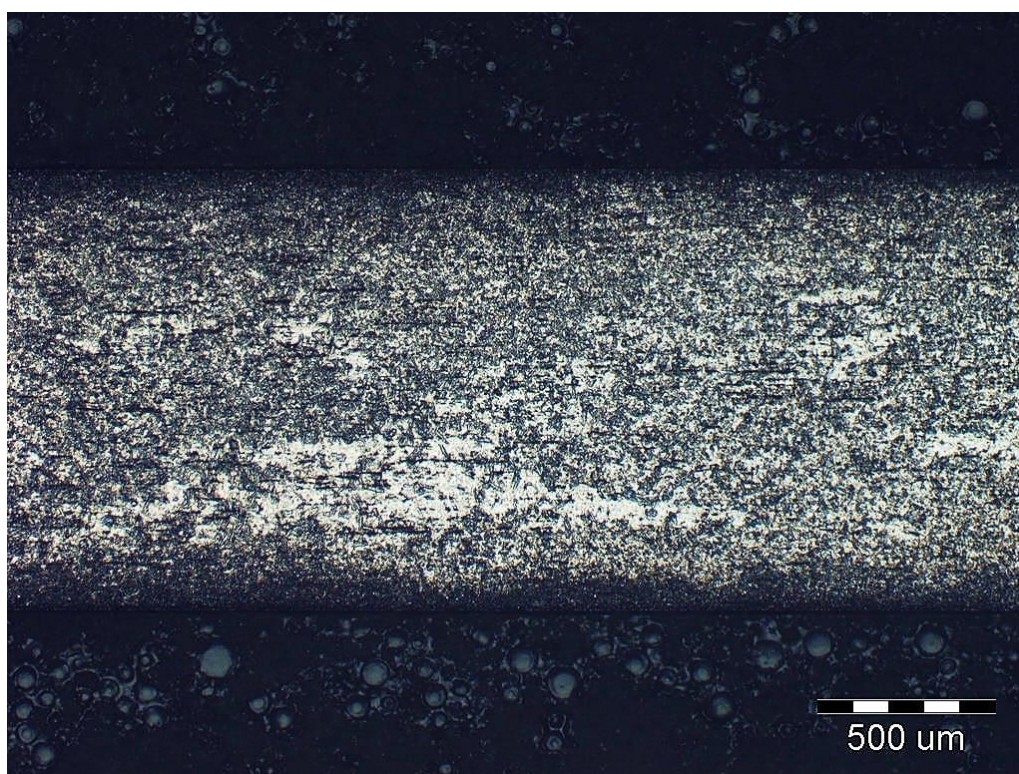
**Obr. 60** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 290 °C  
– precipitáty



#### 4.3.6 Žihání a stárnutí při 300 °C

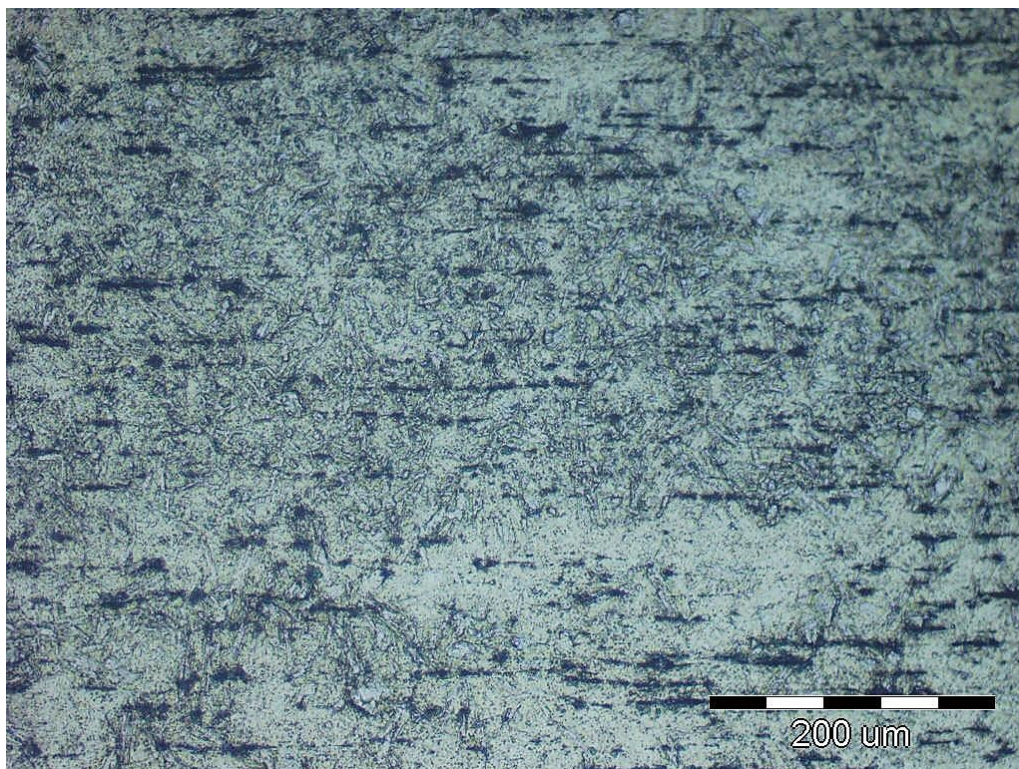
Mikrostruktura vzorku po žihání a stárnutí při 300 °C je znázorněna na Obr. 61, 62 a 63. Strukturním složením odpovídá předešlým vzorkům z hlediska přítomnosti austenitické fáze NiTi, protáhlých rovnoběžných shluků částic fáze  $Ti_2Ni$ , nicméně již při prvním pohledu je patrný další nárůst objemového podílu martenzitické fáze.

Ta je v podobě jehlic a desek poměrně homogenně distribuována v celém objemu materiálu, nicméně stále lze pozorovat lokální oblasti, kde není vyloučena vůbec nebo jen velmi omezeně (Obr. 61 a 62).

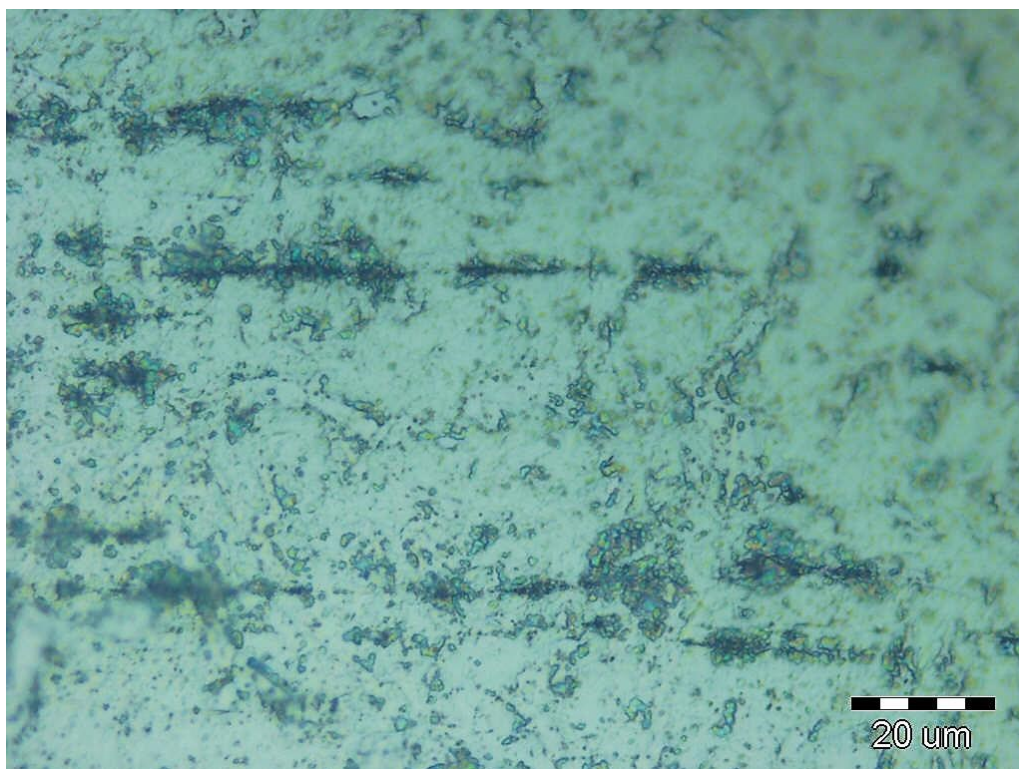


**Obr. 61** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 300 °C





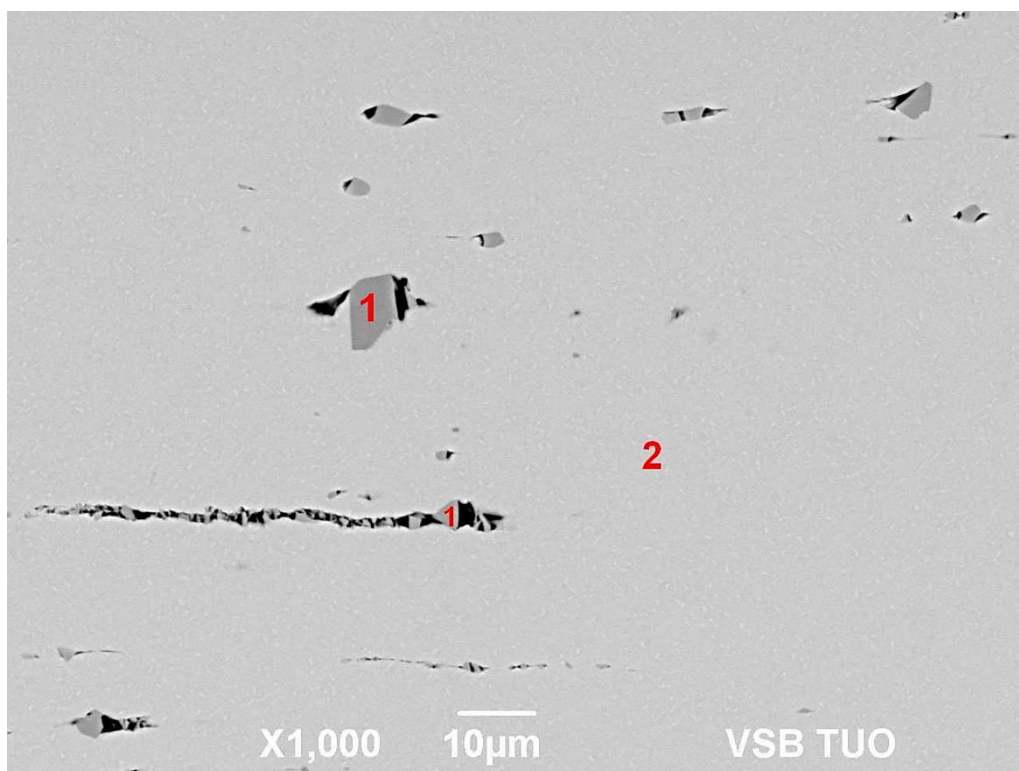
**Obr. 62** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 300 °C



**Obr. 63** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 300 °C

SEM snímky odpovídající danému vzorku zachycují Obr. 64, 65, 66 a 67. Opět není pozorována žádná významnější změna. Struktura je jako i u předchozích vzorků tvořena protáhlými ostrohrannými útvary rozbitých částic  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  rovnoběžných se směrem tváření (Obr. 64 a 66), samostatnými částicemi  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  a diskovitými precipitáty velmi malých rozměrů (Obr. 58 a 60).

Délka precipitátů se pohybuje v rozmezí od 0,7 až k 1,3  $\mu\text{m}$  u největších částic, nicméně největší četnost je spíše v oblastech pod 1  $\mu\text{m}$ . Tloušťka se pak pohybuje v intervalu 0,1-0,2  $\mu\text{m}$ .

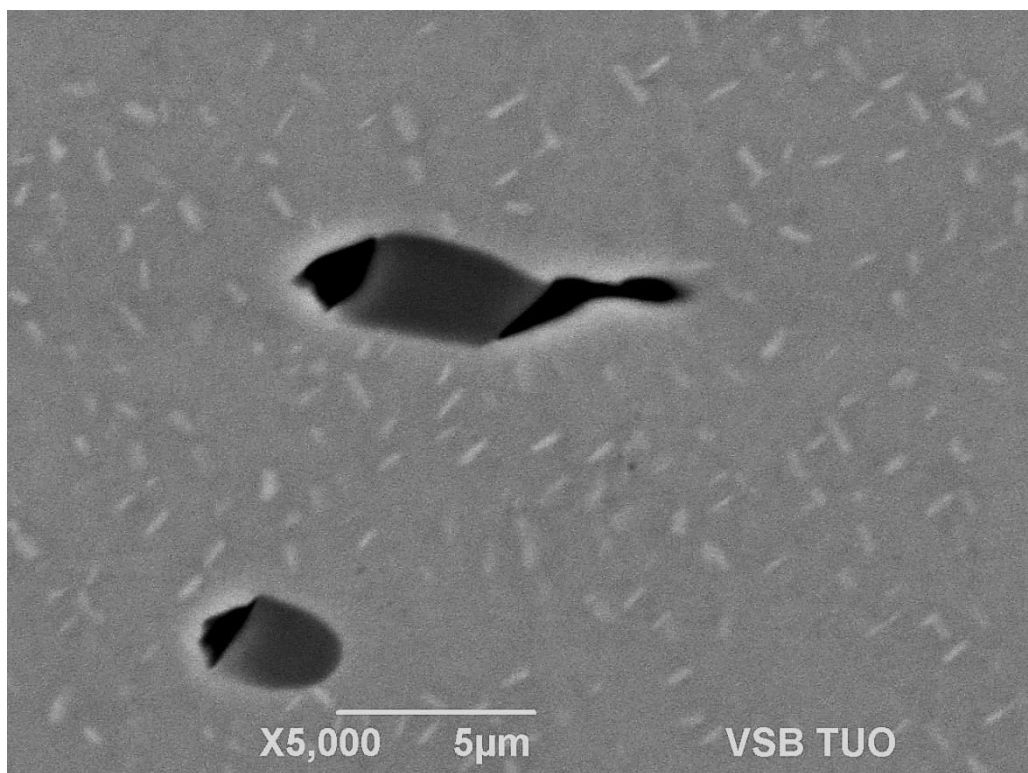


**Obr. 64** SEM snímek pro EDX analýzu NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 300 °C

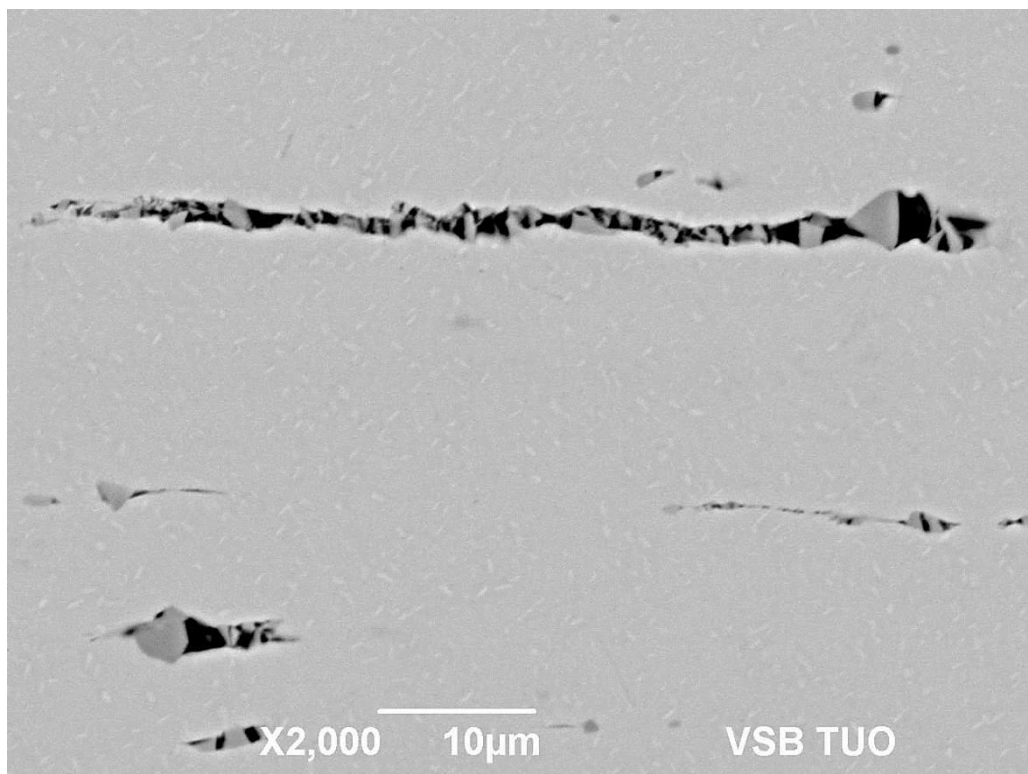
**Tab. 13** EDX analýza přítomných fází a oblastí

	Prvek			
	Ti		Ni	
Oblast	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]
1	62,60	67,23	37,40	32,77
2	45,66	50,73	54,34	49,27
Plošně	45,67	50,74	54,33	49,26

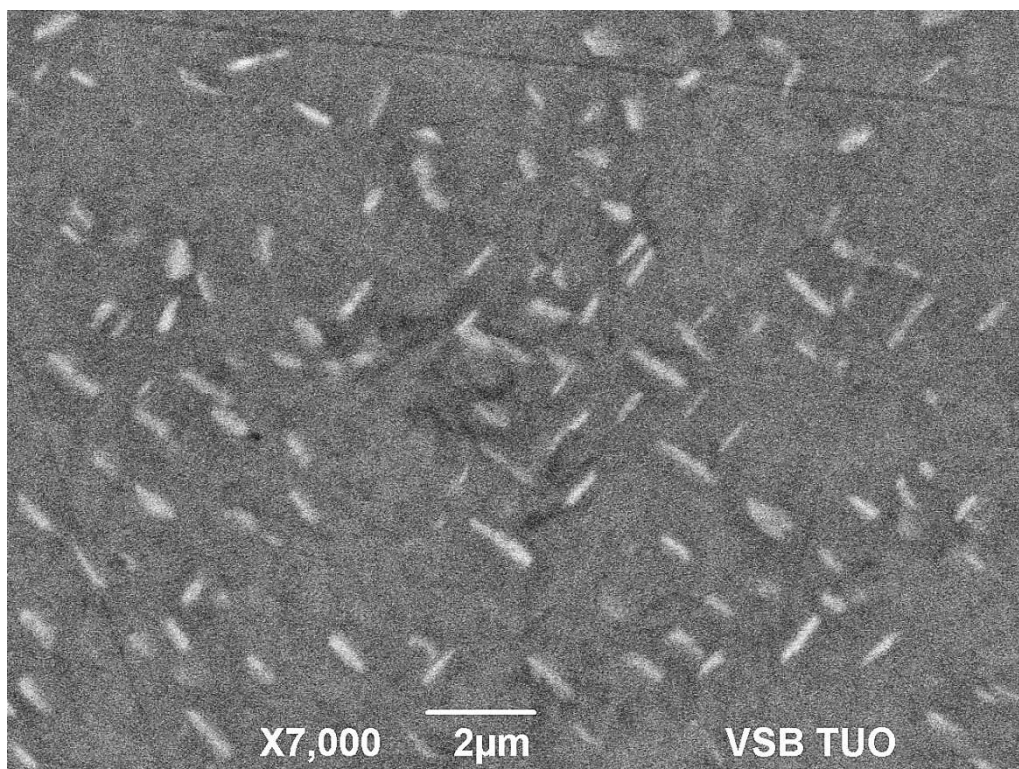




**Obr. 65** SEM snímek NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 300 °C



**Obr. 66** SEM snímek NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 300 °C



**Obr. 67** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 300 °C – precipitáty

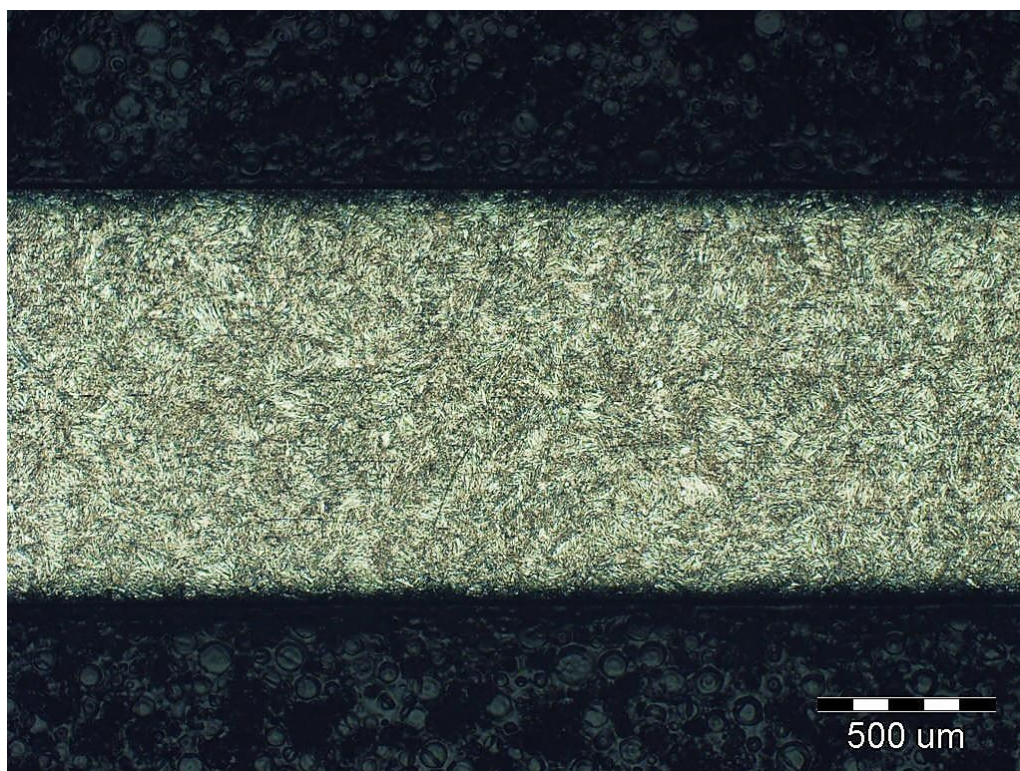
#### **4.3.7 Žíhání a stárnutí při 350 °C**

Mikrostruktura vzorku po žíhání a stárnutí při 350 °C je znázorněna na Obr. 68, 69 a 70. Již při menších zvětšeních (Obr. 68) pozorujeme, že je vzorek ze strukturního hlediska tvořen převážně martenzitickou fází v podobě jehlic a desek s jistým podílem zbytkové netransformované NiTi matrice. Jednotlivé martenzitické desky vykazují spíše hrubší charakter s délkou dosahující i 50 µm.

Při vyšších zvětšeních (Obr. 69 a 70) je také stále patrná a viditelná přítomnost protáhlých rovnoběžných shluků částic  $Ti_2Ni$  fáze.

SEM fotodokumentace a EDX analýza nebyly pro vzorek v tomto stavu provedeny.



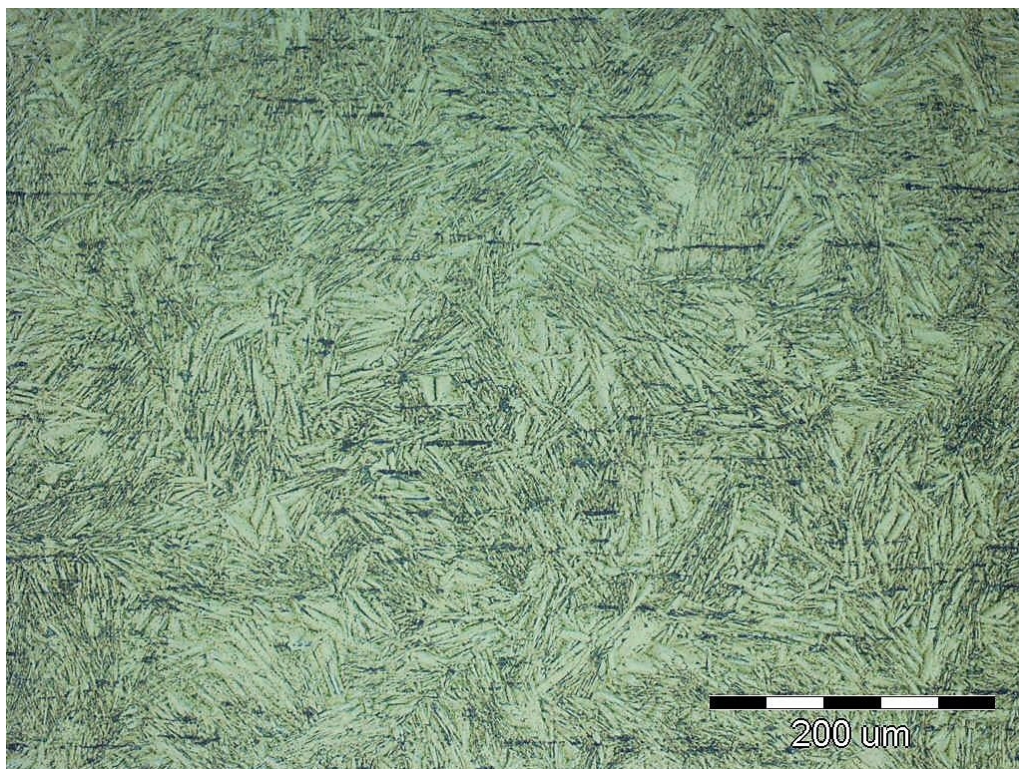


**Obr. 68** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 350 °C



**Obr. 69** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 350 °C





**Obr. 70** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 350 °C

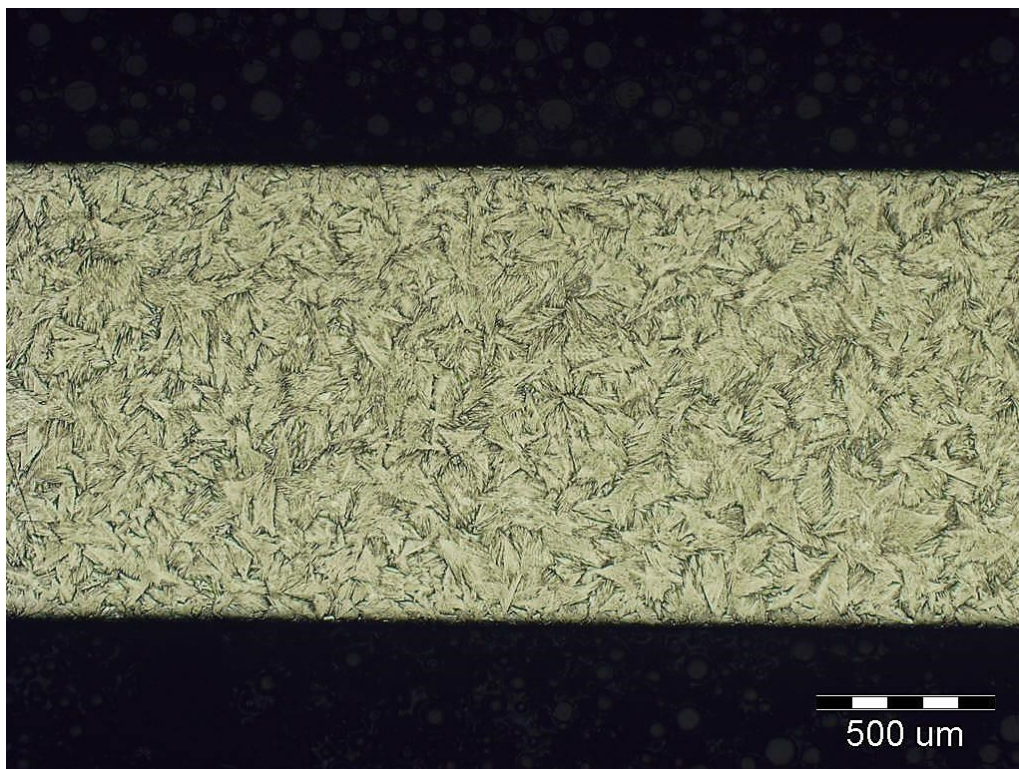
#### 4.3.8 Žihání a stárnutí při 400 °C

Mikrostruktura vzorku po žihání a stárnutí při 400 °C je znázorněna na Obr. 71, 72 a 73. Z jednotlivých snímků je patrné, že je stejně jako v případě předešlém (stárnutí při 350 °C) tvořena martenzitickou fází v podobě jehlic a zejména desek. Při detailnějším pohledu (Obr. 72 a 73) je také vidět, že martenzitická fáze tvoří v případě stárnutí při 400 °C jakési pakety uspořádaných martenzitických desek. Vykazuje tedy vyšší stupeň uniformity ve srovnání s martenzitickou fází pozorovanou při teplotě stárnutí 350 °C. Průměrná délka jednotlivých martenzitických desek je přibližně 25 μm, nicméně lokálně lze pozorovat i desky dosahující dvojnásobné velikosti.

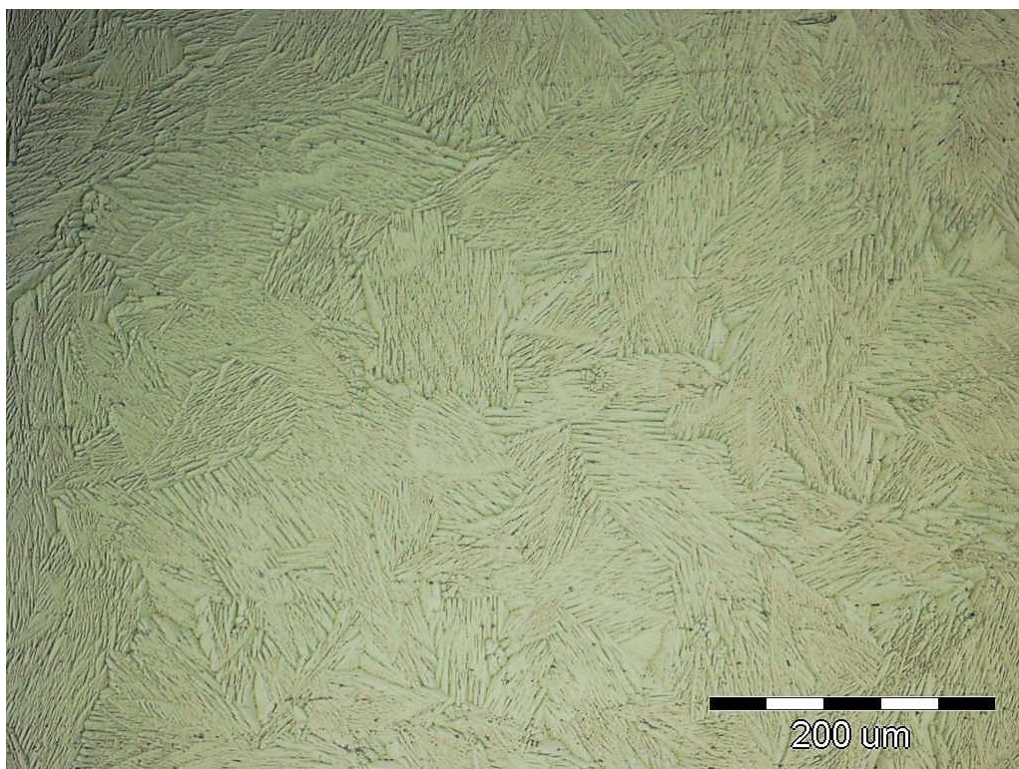
Lze předpokládat, že ve struktuře bude stále také ještě jistý podíl zbytkové netransformované NiTi matrice, avšak vzhledem k uspořádanosti martenzitické fáze, bude velmi malý.

Posledním strukturním elementem jsou pak protáhlé rovnoběžné shluky částic  $Ti_2Ni$  fáze, které nejsou na první pohled z Obr. 71, 72 a 73 vidět, nicméně při studiu na mikroskopu byly četně pozorovány.



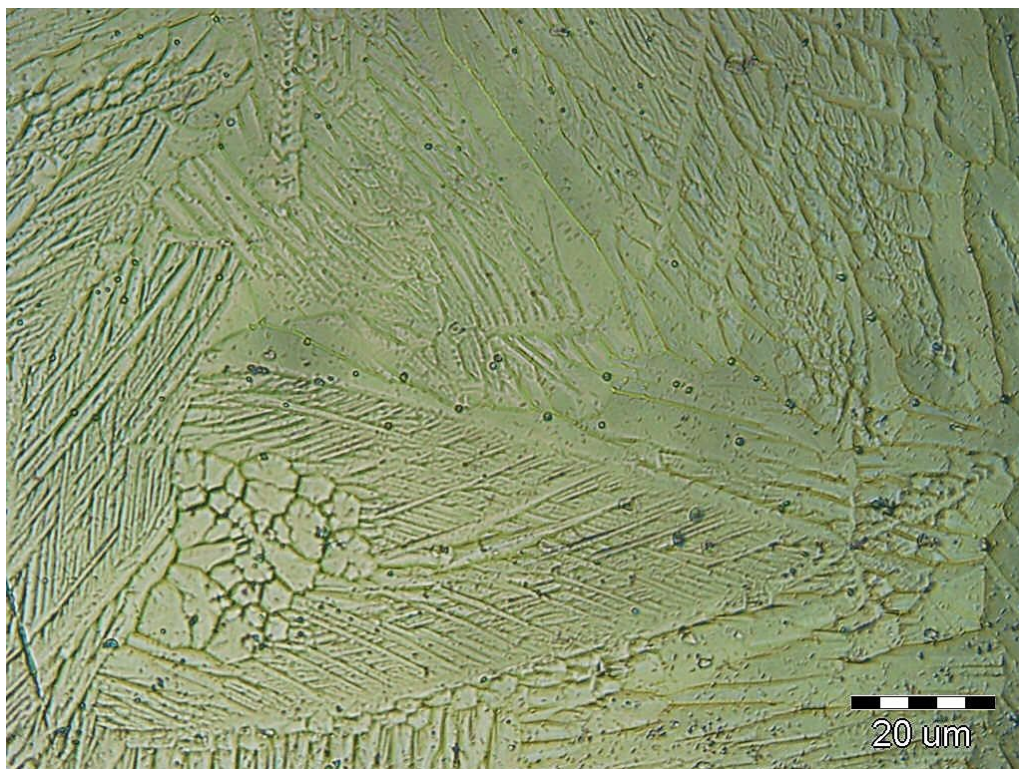


**Obr. 71** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 400 °C



**Obr. 72** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 400 °C





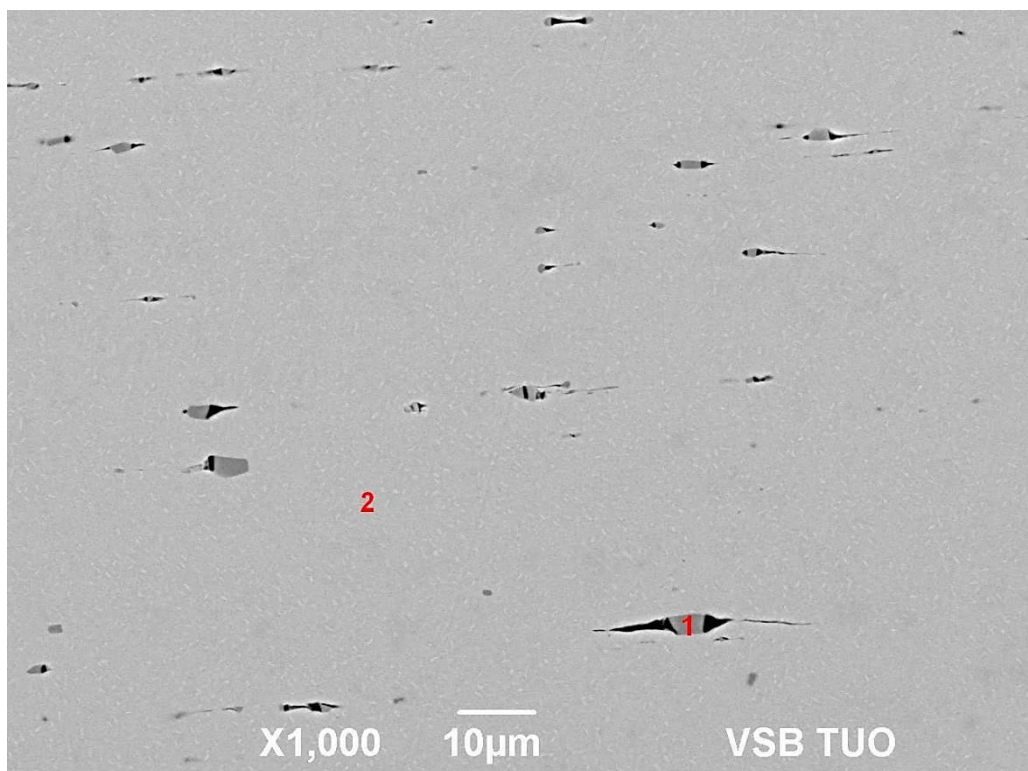
**Obr. 73** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 400 °C – martenzitické pakety desek; útvar vlevo dole připomínající květ představuje průnik martenzitických desek kolmých k rovině výbrusu

SEM snímky odpovídající danému vzorku zachycují Obr. 64, 65, 66 a 67. Ve srovnání se snímky SEM, které odpovídají vzorkům zpracovaným při nižších teplotách stárnutí, není pozorována žádná významnější změna. Struktura je opět tvořena protáhlými ostrohrannými útvary rozbitých částic  $Ti_2Ni$  rovnoběžných se směrem tváření (Obr. 75 a 76), samostatnými částicemi  $Ti_2Ni$  (Obr. 74) a diskovitými precipitáty velmi malých rozměrů (Obr. 75 a 77). Délka precipitátů se pohybuje v rozmezí od 0,8-1  $\mu m$ . Tloušťka se pak pohybuje v intervalu 0,15-0,25  $\mu m$ .

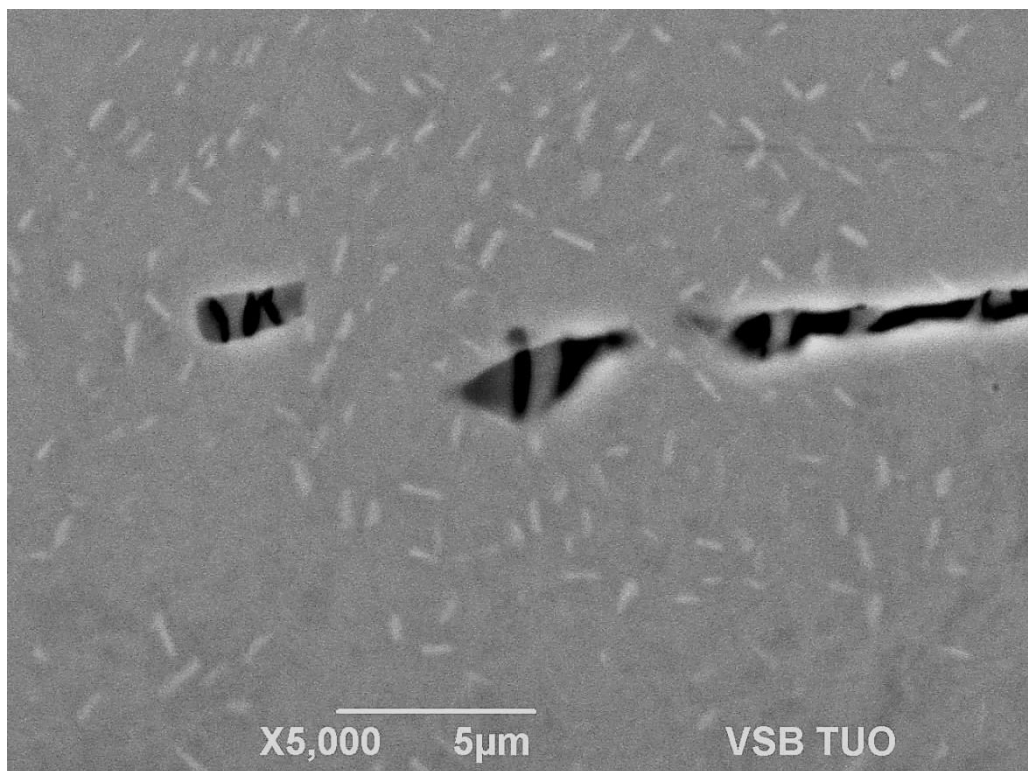
Výsledky z EDX analýzy jsou pak shrnuty v Tab.

**Tab. 11** EDX analýza přítomných fází a oblastí

	Prvek			
	Ti		Ni	
Oblast	[hm. %]	[at. %]	[hm. %]	[at. %]
1	62,70	67,32	37,30	32,68
2	45,36	50,43	54,64	49,57
Plošně	45,33	50,40	54,67	49,60

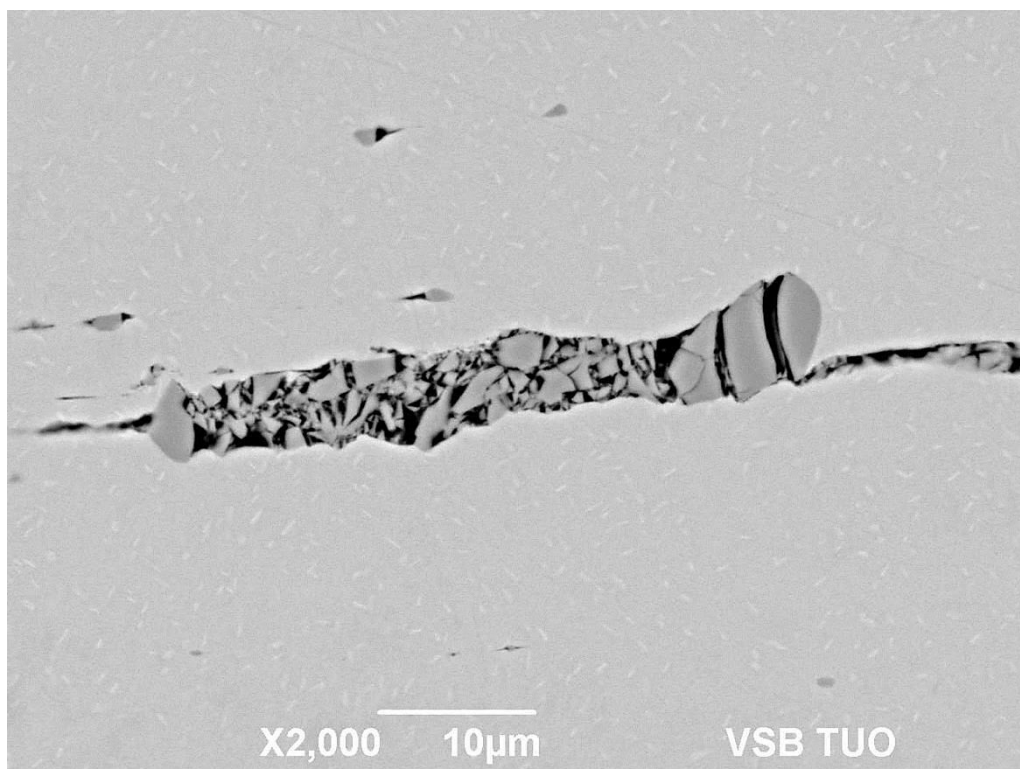


**Obr. 74** SEM snímek pro EDX analýzu NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 400 °C

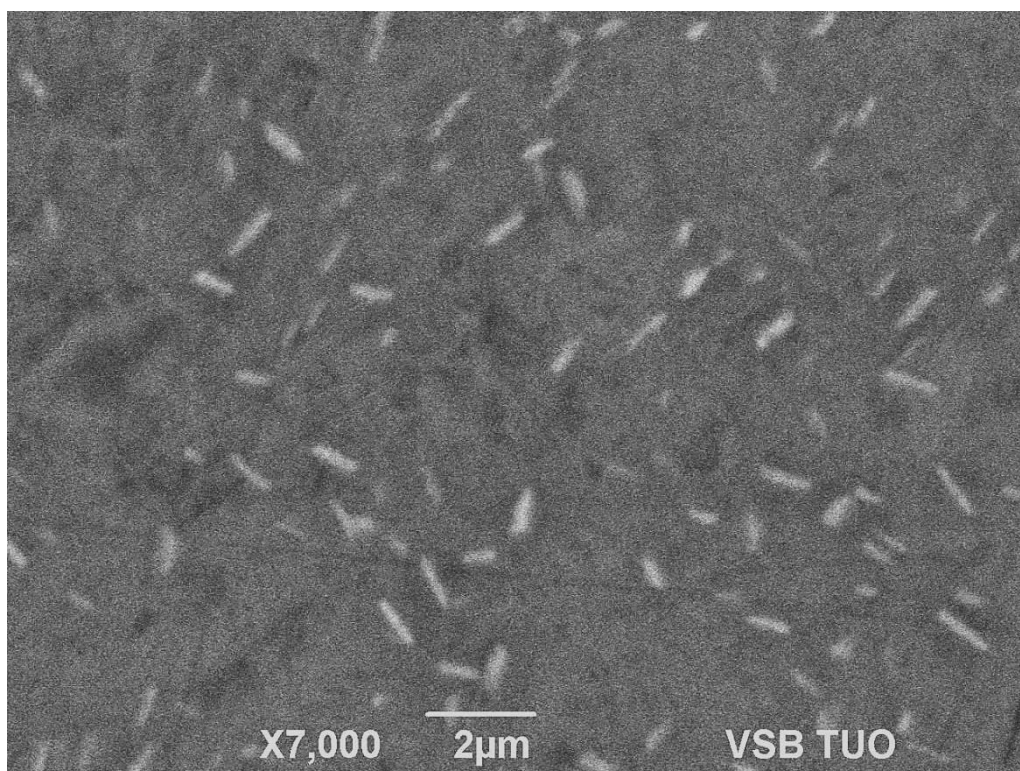


**Obr. 75** SEM snímek NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 400 °C





**Obr. 76** SEM snímek NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 400 °C  
– detail protáhlého shluku rozbitých částic fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$



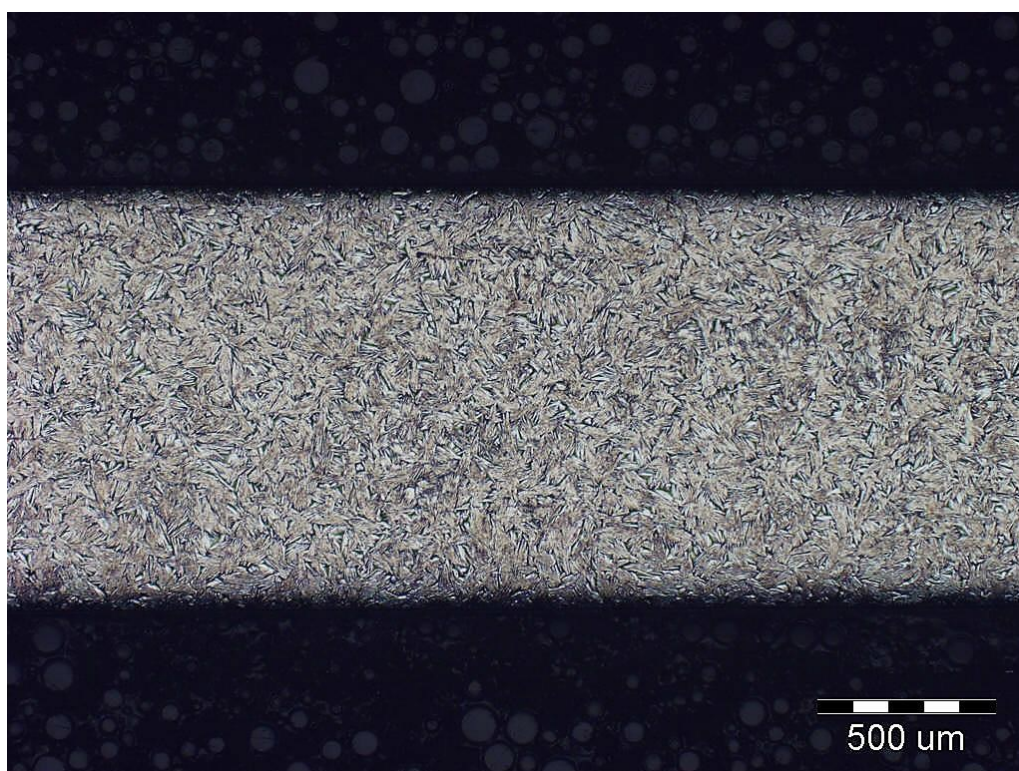
**Obr. 77** SEM snímek NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 400 °C  
– precipitáty

#### 4.3.9 Žihání a stárnutí při 450 °C

Mikrostruktura vzorku po žihání a stárnutí při 450 °C je znázorněna na Obr. 78, 79, 80, 81 a 82.

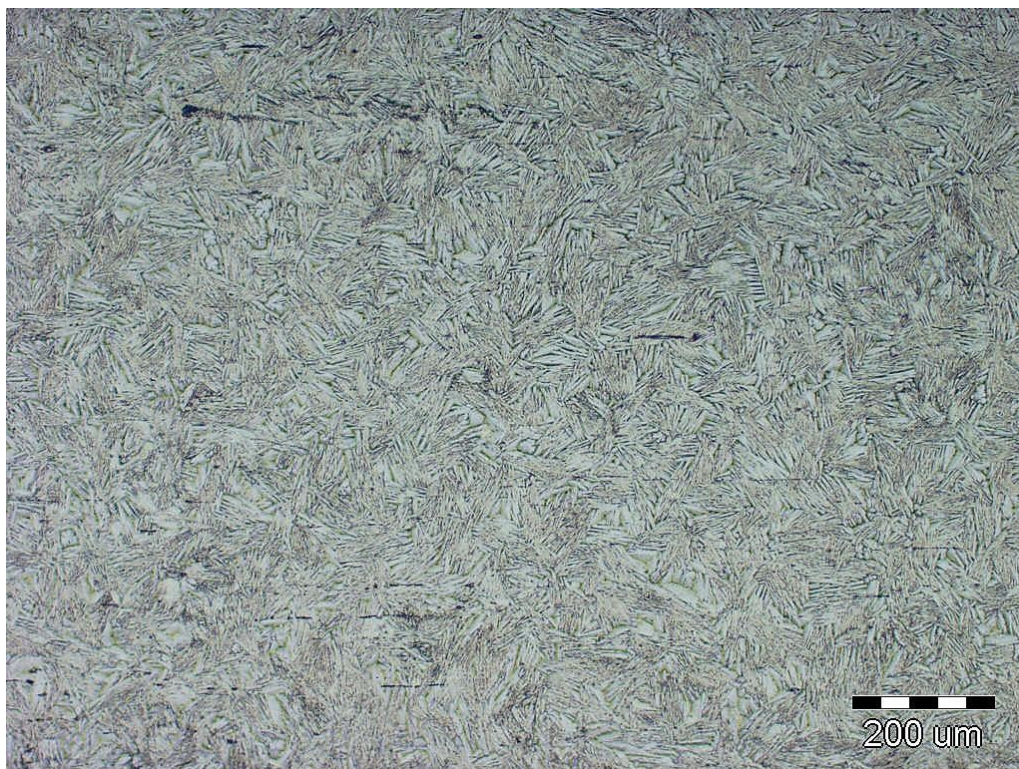
Charakterově odpovídá mikrostrukturám pozorovaným již u stárnutí při teplotách 350 °C a zejména 400 °C. Hlavní strukturní fází je tedy martenzit ve formě jehlic a desek, které lokálně přesahují délku 50 µm (průměrně 25 µm). Obdobně jako u většiny martenzitických struktur lze také zde předpokládat určité procento zbytkové netransformované austenitické NiTi matrice.

Kromě martenzitické fáze lze pak pozorovat protáhlé rovnoběžné shluky částic  $Ti_2Ni$  fáze (Obr. 79 a 80).

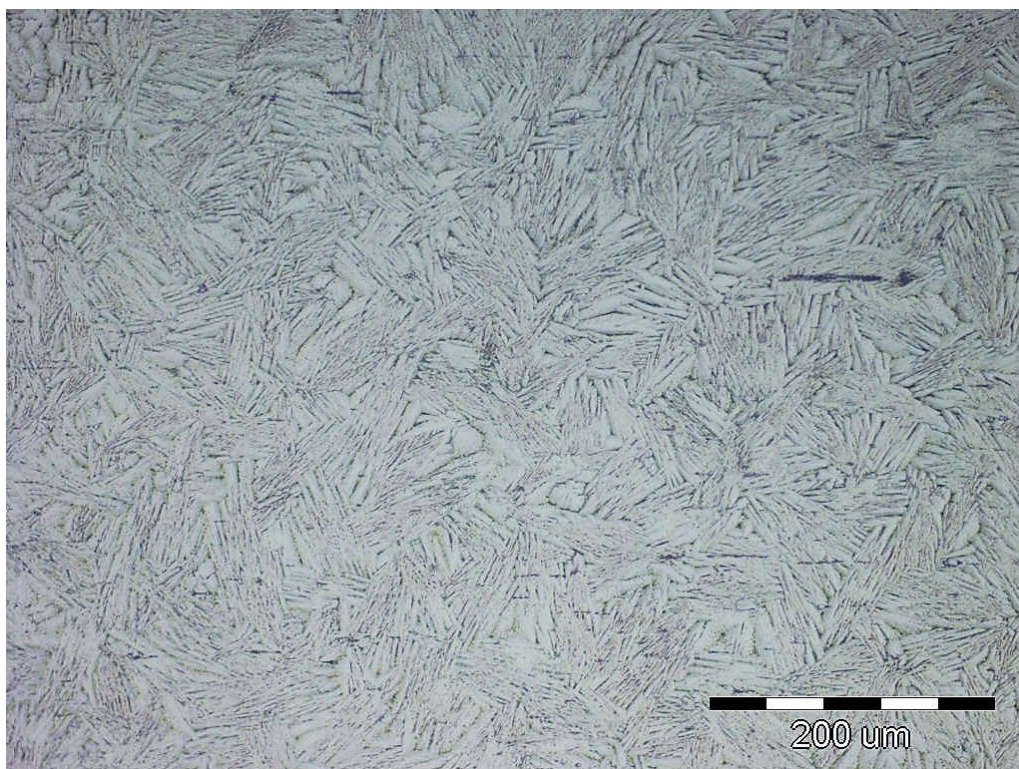


**Obr. 78** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 450 °C



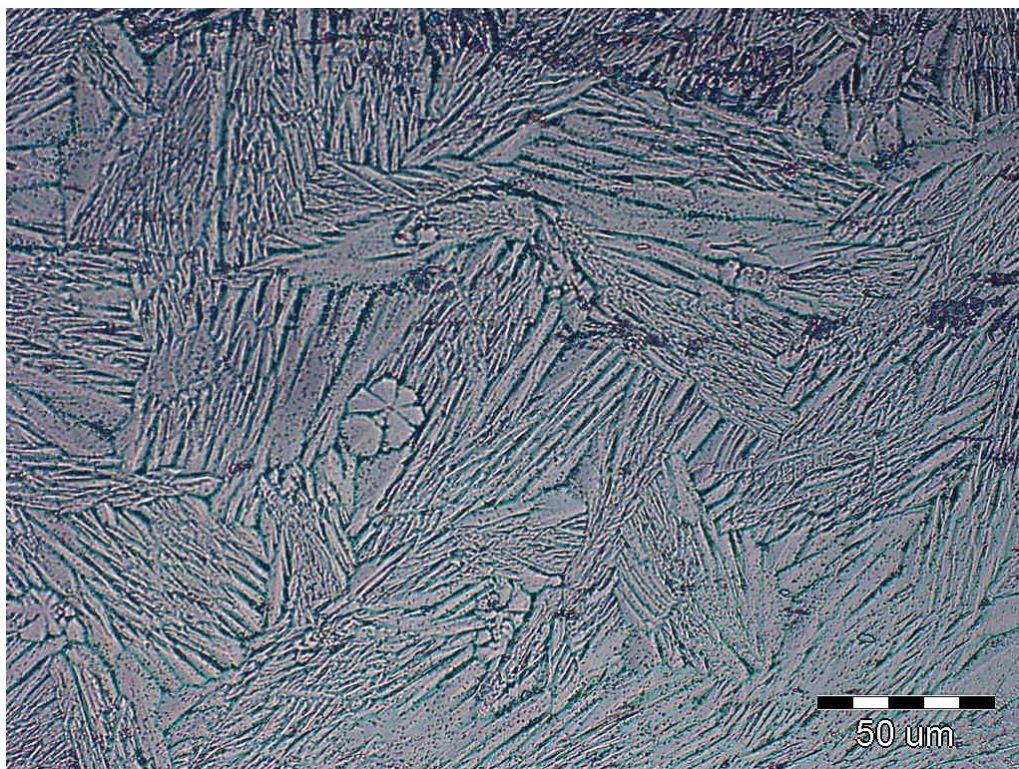


**Obr. 79** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 450 °C

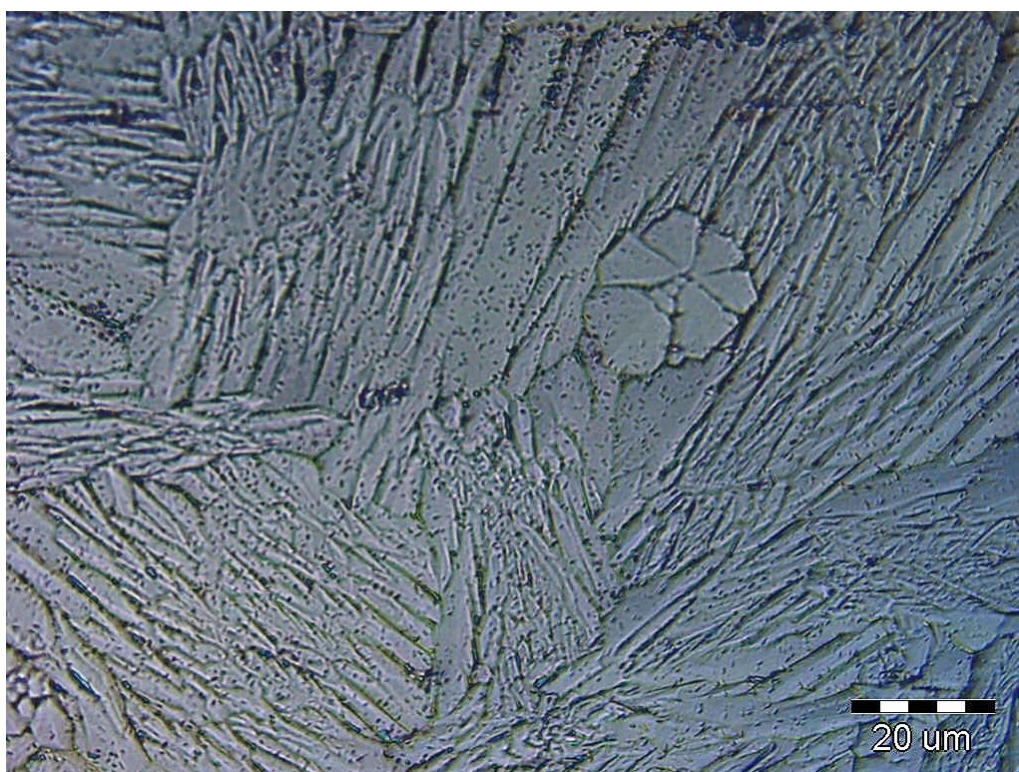


**Obr. 80** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 450 °C



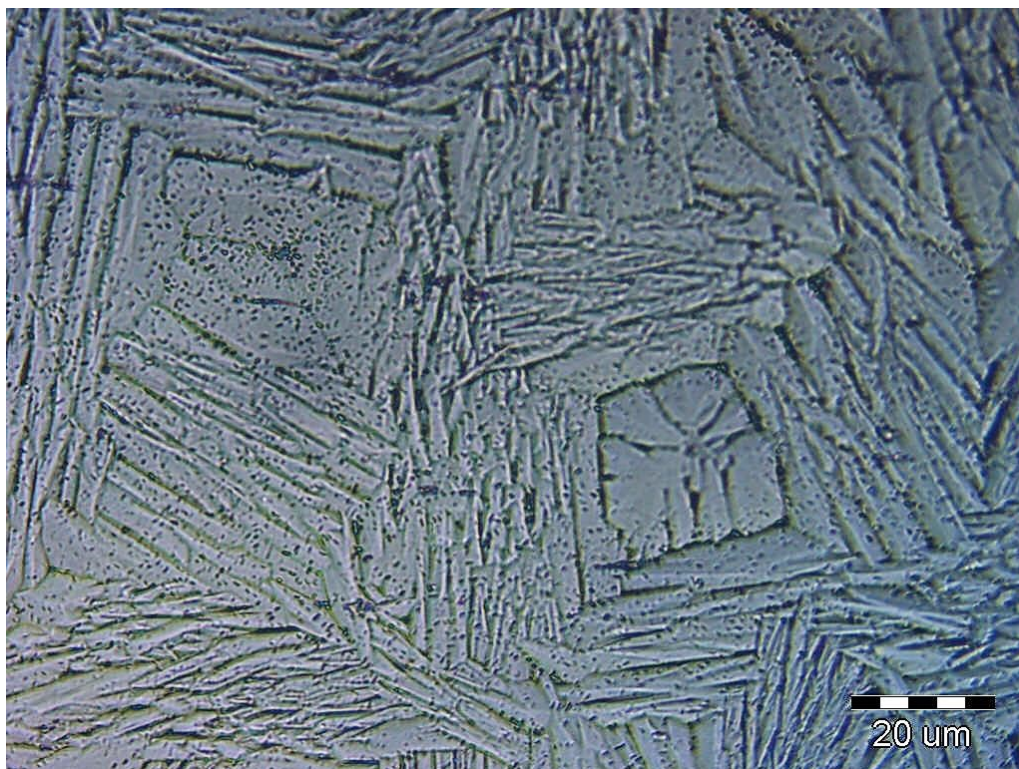


**Obr. 81** Mikrostruktura NiTi drátu po žhání při 600 °C a stárnutí při 450 °C



**Obr. 82** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žhání při 600 °C a stárnutí při 450 °C – martenzitické desky; útvar vpravo nahoře připomínající květ představuje průnik martenzitických desek kolmých k rovině výbrusu





**Obr. 83** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žíhání při 600 °C a stárnutí při 450 °C – martenzitické desky; útvar vpravo ve střední části připomínající květ představuje průnik martenzitických desek kolmých k rovině výbrusu

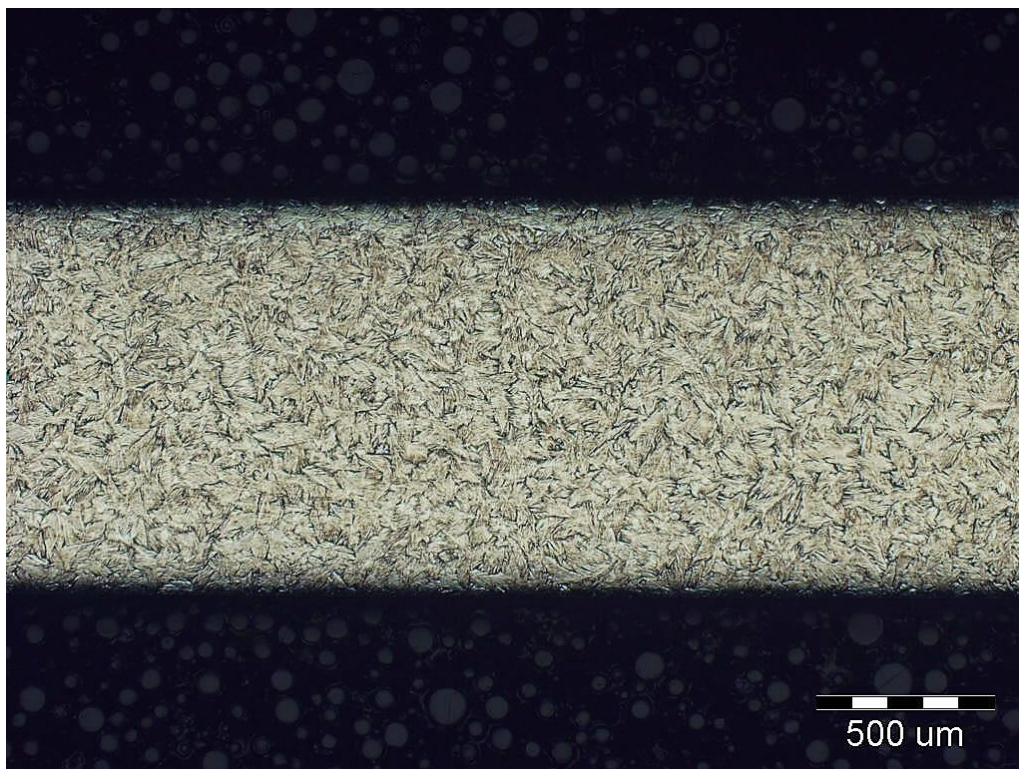
#### 4.3.10 Žíhání a stárnutí při 500 °C

Mikrostruktura vzorku po žíhání a stárnutí při 500 °C je znázorněna na Obr. 84, 85, 86 a 87.

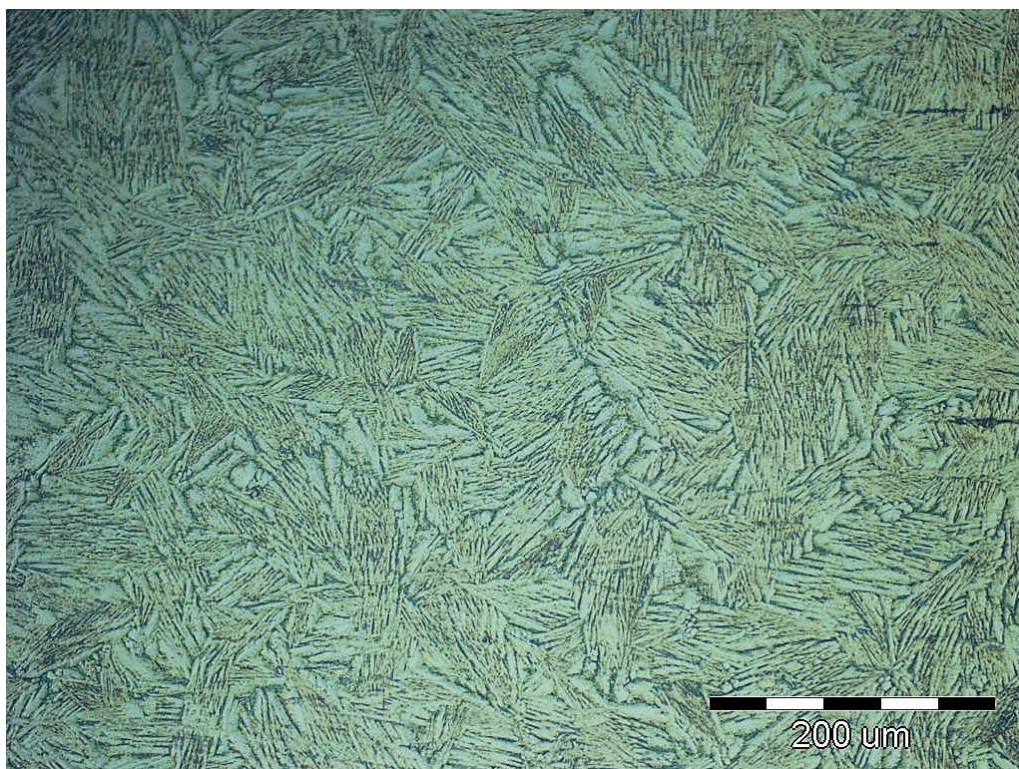
Charakter struktury je opět martenzitický (martenzitické jehlice, desky), typově i velikostně tedy odpovídá již pozorovaným mikrostrukturám pro vzorky stárnuté při teplotách 350, 400, a 450 °C.

Kromě martenzitické fáze lze pak pozorovat, obdobně jako u přechozích vzorků, protáhlé rovnoběžné shluky částic fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (Obr. 85 a 87).



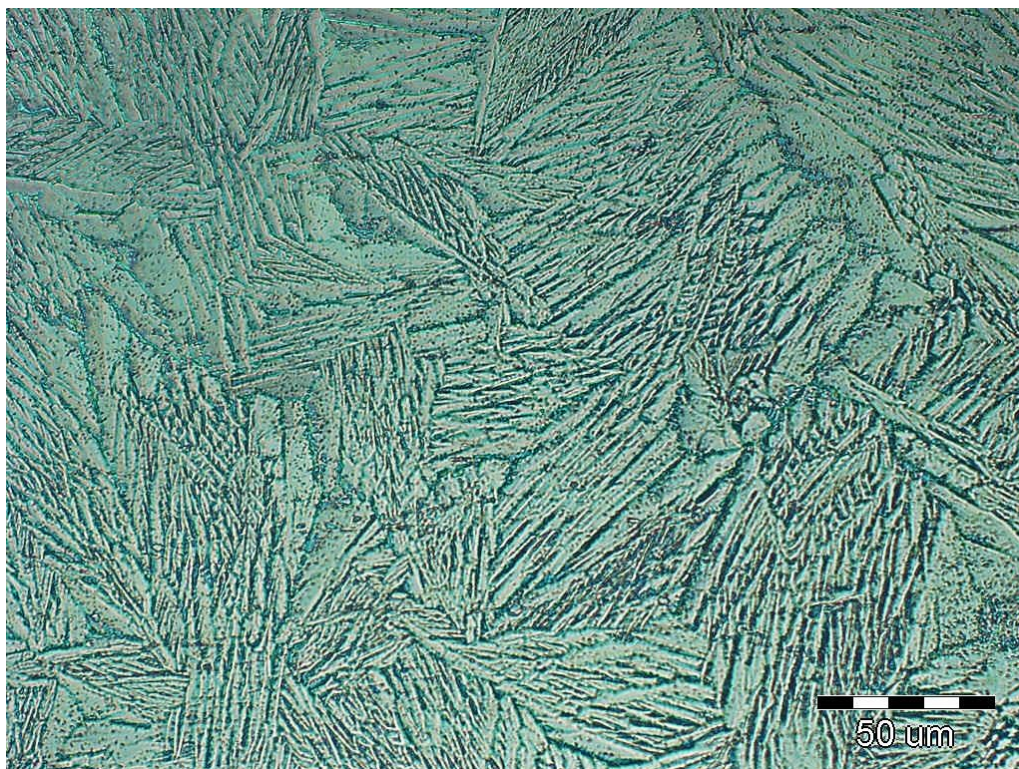


**Obr. 84** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 500 °C

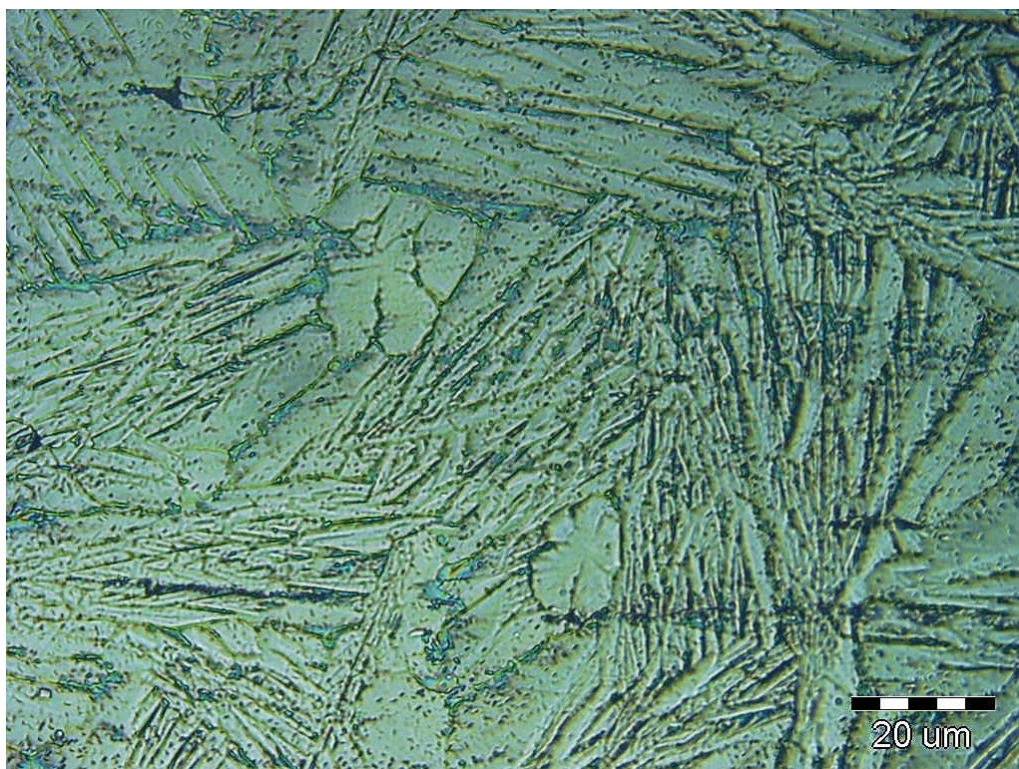


**Obr. 85** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 500 °C





**Obr. 86** Mikrostruktura NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 500 °C



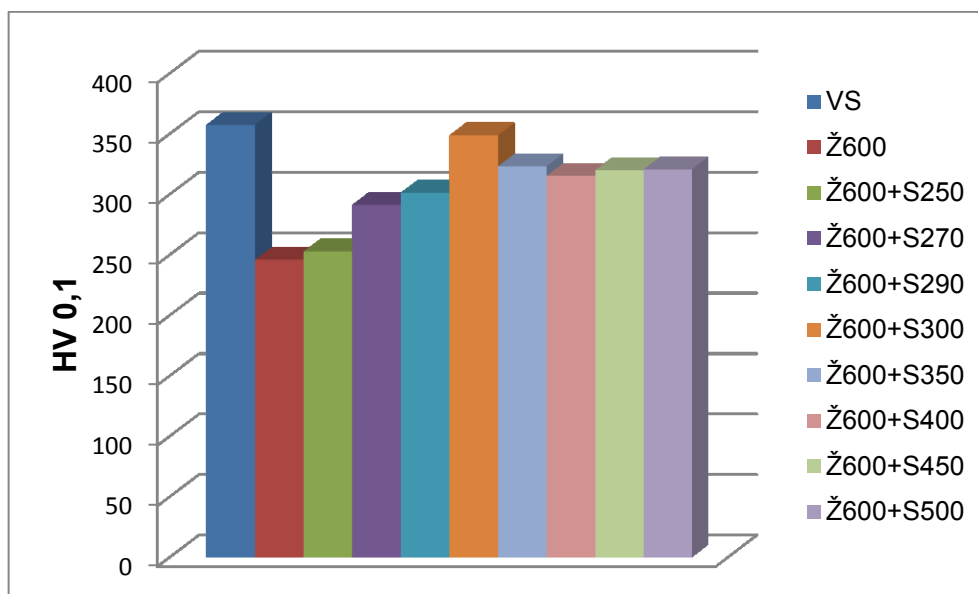
**Obr. 87** Detail mikrostruktury NiTi drátu po žihání při 600 °C a stárnutí při 500 °C  
– martenzitické desky a jehlice; protáhlé shluky částic

#### 4.3.11 Mikrotvrdost

Výsledné průměrné hodnoty mikrotvrdosti  $HV\ 0,1$  pro všechny vzorky jsou shrnuty v Tab. 14. Princip měření je situován v kapitole 4.2.3. Z původně 12-ti naměřených hodnot pro každý vzorek bylo pro stanovení průměrné hodnoty mikrotvrdosti použito jen 10, okrajové hodnoty (maximální a minimální) nebyly do výpočtu zahrnuty z důvodů věrohodnějších výsledků. Samozřejmostí je také stanovená směrodatná odchylka ( $\sigma_o$ ). Na Obr. 88 je pak graficky znázorněn průběh mikrotvrdosti napříč jednotlivými vzorky.

**Tab. 14** Průměrné hodnoty mikrotvrdosti

Vzorek	HV 0,1	$\sigma_o$
Výchozí stav	357	19
Žihání při 600 °C	246	18
Žihání při 600 °C a stárnutí 250 °C	253	17
Žihání při 600 °C a stárnutí 270 °C	291	19
Žihání při 600 °C a stárnutí 290 °C	301	22
Žihání při 600 °C a stárnutí 300 °C	349	36
Žihání při 600 °C a stárnutí 350 °C	323	23
Žihání při 600 °C a stárnutí 400 °C	315	18
Žihání při 600 °C a stárnutí 450 °C	320	25
Žihání při 600 °C a stárnutí 500 °C	320	13



**Obr. 88** Průběh mikrotvrdosti  $HV\ 0,1$  pro jednotlivé vzorky



## 4.4 Vyhodnocení a diskuze

Prvotním problémem, pozorovaným při klasifikaci výsledných hodnot, byl odklon v chemickém složení oproti tomu, které deklaruje výrobce. Bylo očekáváno, že chemické složení výchozího materiálu využitého pro experimentální práce bude velmi blízké mateřskému materiálu (NDC, Fremont, CA) z něhož je výchozí NiTi drát vyroben. Výchozí drát však na základě EDX analýzy obsahoval pouze 49,16 at. % Ni oproti očekávaným 50,74 at. % Ni. Tento odklon může být způsoben např. standardní chybou měření. Vzhledem k chování slitiny po aplikovaném tepelném zpracování lze reálně očekávat složení velmi mírně přes 50 at. % Ni.

SEM snímky i výsledky z EDX analýzy u všech vzorků prokázaly přítomnost velkého množství fáze  $Ti_2Ni$  ve formě samostatných částic či shluků rozbitých částic, které jsou formovány do protáhlých tvarů rovnoběžných se směrem tvářecích procesů. Na základě [28] lze předpokládat, že částice fáze  $Ti_2Ni$  vznikají již při výrobě samotného mateřského materiálu, tedy ingotu, případně polotovarů, které jsou pak následně použity pro výrobu výchozího drátu. Tento předpoklad dokazují i SEM snímky jednotlivých vzorků (např. Obr. 33, 34, 35, 40, 42, 47, 49, 57, 59, 64, 66 či 76), na kterých lze pozorovat četný výskyt rozbitých či zdeformovaných částic  $Ti_2Ni$  fáze. Rozbití, deformaci, případně seřazení shluků částic do protáhlých tvarů vyvolaly tvářecí procesy při výrobě drátu. Z výše uvedeného tedy vyplývá, že ke vzniku částic dané fáze muselo docházet již při výrobě mateřského materiálu.

Vyjdeme-li pak z binárního diagramu na Obr. 1, situovaném v kapitole 2., vidíme, že se daná fáze vyskytuje ve slitinách NiTi, které obsahují přibližně méně než 50 at. % Ni. S největší pravděpodobností již tedy při výrobě mateřského materiálu (NDC, Fremont, CA) došlo k částečnému odklonu od deklarovaného složení matrice slitiny.

Výchozí drát byl podroben žhání při 600 °C a následnému stárnutí při teplotách 250, 270, 290, 300, 350, 400, 450 a 500 °C. Z výsledných SEM snímků lze již po aplikovaném žhání pozorovat vyloučení velkého množství jemných precipitátů diskovitěho tvaru. Precipitační procesy však pozorujeme, jak bylo probráno v kapitole 3., u NiTi slitin, které jsou obohacené o Ni, tedy obsahují více jak 50 at. % Ni, nicméně studovaný materiál obsahuje, jak již bylo řečeno, početné shluky  $Ti_2Ni$  fáze, která se vzhledem k binárnímu diagramu vyskytuje u slitin s obsahem pod 50 at. % Ni. Tento rozpor lze vysvětlit poměrně jednoduše. Prvotním vyloučením  $Ti_2Ni$  fáze dochází v matici k úbytku atomů Ti, což následně vede k obohacení

matrice o atomy Ni. Tato situace je pak při zvýšených teplotách výhodná pro precipitační procesy, které u studované slitiny pozorujeme.

Určení konkrétního chemického složení a tedy i přesného typu precipitátů pozorovaných u všech vzorků, které byly vystaveny žíhání či stárnutí, bohužel nebylo možné z důvodu jejich velmi malé velikosti. Délka se pohybuje v rozmezí přibližně 0,7-1,3  $\mu\text{m}$ , tloušťka pak v intervalu 0,1-0,25  $\mu\text{m}$ . Pohybujeme se tedy ve velmi malých rozměrových oblastech, které není možné pomocí SEM vybavené EDX sondou chemicky analyzovat. K analýze s lepšími výsledky a detailnějšími snímky by bylo zapotřebí využít např. TEM, což ale nebylo možné i z hlediska náročnosti přípravy vzorků, nutných pro tuto metodu.

Obecně je známo několik druhů precipitátů, které vznikají během tepelného zpracování NiTi slitin. Jedná se zejména o  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3$  nebo  $\text{TiNi}_3$  [29]. Jako nejběžnější považujeme typ  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ , proto s velkou pravděpodobností jsou i precipitáty pozorované v našem případě právě tohoto druhu. Morfologie precipitátů, pozorovaných na SEM snímcích (např. Obr. 41, 43, 48, 50, 58, 60, 65, 67, 75 a 77), je diskovitého tvaru, obdobně jako morfologie precipitátů  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$ , jak bylo potvrzeno v [30].

Další velice zajímavou skutečností, kterou tepelné zpracování (žíhání) v materiálu vyvolalo, byla kromě precipitačních procesů také transformace struktury martenzitu na austenit. Tento fakt je patrný z Obr. 30, 31 a 32, kdy lze pozorovat, že výchozí NiTi drát, byl v martenzitickém stavu, nicméně po aplikovaném žíhání převládala ve struktuře drátu austenitická matrice (Obr. 36 a 37) s pouze lokálními martenzitickými jehlicemi v bezprostředním okolí částic  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (Obr. 38 a 39).

Aplikace stárnutí při různých teplotách již neměla na precipitáty významnější vliv. Byl očekáván jejich růst, zejména za vyšších teplot, nicméně ten nebyl pozorován. K růstu precipitátů by bylo zapotřebí nejspíše delších časů, a také vyšších teplot stárnutí. Stejně tak vyloučení dalších precipitátů není na jednotlivých SEM snímcích pozorovatelné. Tato skutečnost je spojena s vyloučením precipitátů během žíhání. Ty jsou vždy obohaceny o Ni, tedy jejich vyloučení způsobuje ochuzení matrice o Ni, tím pádem už při stárnutí nepozorujeme vylučování nových precipitátů nebo je toto vylučování jen velmi omezené.

Vliv stárnutí na částice fáze  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  taktéž není pozorován. Při pohledu na binární diagram (Obr. 1, kapitola 2.) bylo toto chování očekáváno. Daná fáze krystalizuje již při teplotách kolem 1000  $^{\circ}\text{C}$ , tzn., že při maximální teplotě stárnutí, která v našem případě odpovídala

500 °C, tedy ani nemohlo dojít k jejímu výraznějšímu ovlivnění. K tomu by bylo zapotřebí mnohem vyšších teplot.

Stárnutí sice nemělo zásadní vliv na vyloučené precipitáty či jejich růst, nicméně při pohledu na snímky z optické mikroskopie, které zachycují mikrostruktury jednotlivých vzorků po stárnutí, je viditelný určitý vývoj a trend. Ze snímků je patrné, že s rostoucí teplotou stárnutí, dochází také k nárůstu objemového podílu martenzitické fáze ve struktuře (např. Obr. 44, 51, 54, 61, 68, 71, 78 a 84). Toto chování a existenci martenzitické fáze při pokojové teplotě lze odůvodnit na základě Obr. 7 v kapitole 2.2., který vyobrazuje závislost teploty  $M_s$  na obsahu Ni ve slitině NiTi. Z dané závislosti je vidět, že při ochuzení slitiny o Ni dochází k podstatnému nárůstu teploty  $M_s$ . Jelikož v řešené slitině, jak již bylo probráno výše, došlo během precipitace k poklesu Ni, došlo pochopitelně také k nárůstu teploty  $M_s$ , což následně umožňuje existenci martenzitické fáze při pokojové teplotě. Jako druhý faktor, umožňující vznik martenzitu, lze považovat narůstající teplotní gradient (s rostoucí teplotou stárnutí), který byl pak jakousi hybnou silou martenzitické transformace.

Posledním krokem k doplnění informací o studované slitině bylo vyhodnocení mikrotvrdosti  $HV\ 0,1$ , jejíž výsledky jsou graficky shrnuty na Obr. 88. Průběh grafu koresponduje s výše uvedenými závěry a předpoklady. Prvotní pokles mikrotvrdosti mezi výchozím stavem a stavem po žíhání je způsoben transformací struktury z čistě martenzitické na austenitickou, a také samozřejmě jistou relaxací vnitřních pnutí, jež byly u výchozího stavu vyvolány tvářecími procesy během výroby drátu. Poté již následuje dobře viditelný nárůst hodnoty mikrotvrdosti, který je způsoben především zvyšujícím se podílem martenzitické fáze ve struktuře. Sloupec v grafu odpovídající vzorku po stárnutí při teplotě 300 °C, vykazuje mírně vyšší hodnoty než ostatní vzorky. Tento odklon od viditelného trendu je nejspíše způsoben nepřesným měřením, konkrétně tedy ztíženým odečítáním úhlopříček vtisku v austeniticko-martenzitické mikrostruktuře, jež je u tohoto vzorku pozorována (Obr. 61).

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že kritickým parametrem při výběru konkrétního tepelného zpracování, je složení slitiny. To silně ovlivňuje zejména hodnoty transformačních teplot ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  a  $M_f$ ) a precipitační procesy. Obecně je známo [10], že pro dosažení dobrého superelastického chování je nutné zajistit velkou hodnotu kritického napětí nutného pro skluz. Toho lze docílit např. aplikací tvářecích procesů v kombinaci s žíháním či stárnutím při středních teplotách, kdy žíhání způsobí zejména relaxaci pnutí, ale zachování ještě dostatečné hustoty dislokací a stárnutí pak může vyvolat precipitační aktivitu, v případě slitin bohatých

na Ni. Aplikace vysokých teplot může vyvolat rekrytalizační jevy, které umožňují snadnou deformaci skluzem, což je pro superelastické chování negativní aspekt. Je tedy nutné volit optimální interval teplot. Precipitace, kterou jsme schopni v NiTi slitinách bohatých na Ni vyvolat, má stejně jako tvářecí procesy pozitivní vliv na superelastické chování. Vyloučení velmi jemných částic v mikrostruktuře představuje početné překážky pro pohyb dislokací a v důsledku tedy i potřebu většího napětí pro realizaci skluzu. Nicméně na druhé straně, vyloučení precipitátů bohatých na Ni způsobuje ochuzení matrice slitiny o Ni což má za následek i změnu transformačních teplot.

V souvislosti s poznatky a údaji v teoretickém rozboru lze předpokládat, že nejlepší superelastické chování by v případě studované slitiny vykazoval vzorek po žíhání při 600 °C, případně po žíhání a stárnutí při 250 °C. Je však nezbytné poznamenat, že studium dané slitiny nelze zdaleka považovat za úplné. K přesnějšímu určení vlivu tepelného zpracování na superelastické chování by bylo zapotřebí dalšího výzkumu zaměřeného např. na detailní studium precipitačních částic (např. TEM) a jejich dopadu na slitinu, případně také stanovení přesných transformačních teplot (DSC) apod.



## 5. Závěr

Teoretická část diplomové práce je komplexně zaměřena na problematiku NiTi slitin. Je definována základní charakteristika, mechanické i fyzikální vlastnosti, binární diagram, martenzitická transformace, korozní odolnost, možné způsoby výroby, využití a konečně jako hlavní část i procesy tepelného zpracování. Tepelnému zpracování je v teoretické části přikládáno největšího významu, vzhledem k zaměření diplomové práce.

Nejvýznamnější a nejrozsáhlejší složkou vůbec je experimentální část. Jejím cílem bylo především studium mikrostrukturních změn a projevů řešené slitiny NiTi (50,74 at. % Ni), ke kterým dochází po aplikaci tepelného zpracování při různých teplotách a jejich možný vliv na tvarově paměťové i fyzikální vlastnosti. Experimentální práce pak poskytly celou řadu výsledků, jako jsou snímky mikrostruktur z optické mikroskopie, SEM snímky, hodnoty z EDX analýzy či hodnoty mikrotvrdosti. Na základě těchto charakteristik byly pak ve výsledné detailní diskuzi nastíněny možné závěry a předpoklady.

Zkráceně lze říci, že zejména na základě SEM pozorování bylo zjištěno, že aplikací vhodného tepelného zpracování (žíhání při 600 °C) lze u řešené slitiny NiTi ovlivnit precipitační procesy, tedy vylučování sekundárních fází ve formě velmi malých částic diskovitěho charakteru. Na základě tvaru a velikosti daných precipitátů je možné předpokládat, že se jedná konkrétně o částice  $Ti_3Ni_4$ . Další etapou tepelného zpracování bylo pak stárnutí, nicméně v tomto případě již nebyly pozorovány zásadní změny v morfologii, velikosti či množství precipitátů v matici. I přesto však stárnutí při různých teplotách (250, 270, 290, 300, 350, 400, 450 a 500 °C) silně ovlivnilo výslednou mikrostrukturu, což znázorňují snímky z optické mikroskopie pro jednotlivé vzorky. S nárůstem teploty stárnutí byl pozorován také nárůst objemového podílu martenzitické fáze. Existence martenzitické fáze při pokojové teplotě v NiTi slitině byla odůvodněna poklesem Ni v matici, ke kterému dochází právě v důsledku precipitace  $Ti_3Ni_4$ . Tento pokles poté vede k navýšení teploty  $M_s$ .

Nárůst martenzitické fáze v mikrostruktuře pak dokazuje i grafická prezentace výsledných hodnot mikrotvrdosti HV 0,1. Prvotní pokles mikrotvrdosti mezi výchozím stavem a stavem po žíhání je způsoben relaxací vnitřních pnutí, které jsou důsledkem tvářecích procesů při výrobě výchozího NiTi drátu.

Závěrem z výše uvedeného tedy vyplývá, že formulace obecného vlivu či dopadu aplikovaného tepelného zpracování na výslednou superelasticitu studované slitiny nebo

obecně na NiTi slitiny, je velmi složitá. Výběr konkrétního tepelného režimu je tedy v případě NiTi slitin nesmírně náročným procesem, při jehož návrhu je nezbytně nutné znát přesné chemické složení slitiny. Vhodnou modifikací tepelného zpracování (např. žíhání či stárnutí) jsme pak schopni ovlivnit hodnoty transformačních teplot, úrovně vnitřních pnutí a samozřejmě také tvarově paměťové chování, jak již bylo v průběhu práce mnohokrát diskutováno.

Po srovnání vlastních výsledků a literárních údajů byl vysloven předpoklad, že nejlepší superelastické chování by v případě studované slitiny vykazoval vzorek po žíhání při 600 °C, případně po žíhání a stárnutí při 250 °C. Avšak pro přesnější určení vlivu tepelného zpracování na superelastické chování je nezbytné doplnit výzkum o další fázově strukturní rozbor precipitátů, případně stanovení jejich transformačních teplot.

Experimentální část této práce byla vypracována v rámci následujících projektů OPVaVpI No. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – NPU I“, financovaného ze strukturálních fondů EU a MŠMT, TAČR No. TH01020487 „Vývoj endodontických nástrojů“, SGS SP2015/70 a SGS SP2016/103 „Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

## 6. Seznam použité literatury, zdroje

- [1] KURSA, Miroslav. *Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*. Vyd. 1. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2005. ISBN 80-248-0894-3.
- [2] MatWeb: MATERIAL PROPERTY DATA. *Nitinol - NiTi Shape Memory Alloy; High-Temperature Phase* [online]. [cit. 2016-03-25]. Dostupné z: <http://matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=de9dd08433714f698d513766dceea437&ckck=1>
- [3] MASSALSKI, T a H OKAMOTO. *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, c1990. ISBN 08-717-0406-4.
- [4] HAIYAN, Liang a Jin ZHANPENG. A reassessment of the Ti-Ni system. *Calphad* [online]. 1993, **17**(4), 415-426 [cit. 2016-04-02]. DOI: 10.1016/0364-5916(93)90025-7. ISSN 03645916. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0364591693900257>
- [5] BELLEN, Peter, K. C. HARI KUMAR a Patrick WOLLANTS. Thermodynamic assessment of the Ni-Ti phase diagram. *Zeitschrift für Metallkunde*. München: Hanser, 1996, **87**(12), 972-978. ISSN 0044-3093.
- [6] LOSERTOVÁ, Monika. *Progresivní materiály: učební text*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2575-5.
- [7] REECE, Peter L. *Progress in smart materials and structures*. New York: Nova Science Publishers, c2007. ISBN 978-160-0211-065.
- [8] Universität Wien: Offen für Neues. Seit 1365. *Experimental Materials Science: Nanostructured Materials* [online]. [cit. 2016-03-27]. Dostupné z: <https://www.univie.ac.at/IK-nanostructured-materials/>
- [9] Wikipedie: Otevřená encyklopedie. *Slitiny s tvarovou pamětí* [online]. 2016 [cit. 2016-03-27]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Slitiny\\_s\\_tvarovou\\_pam%C4%9Bt%C3%AD](https://cs.wikipedia.org/wiki/Slitiny_s_tvarovou_pam%C4%9Bt%C3%AD)
- [10] OTSUKA, K. a X. REN. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2005, **50**(5), 511-678 [cit. 2016-04-07]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642504000647>

- [11] LIU, Yinong, Yong LIU a J VAN HUMBEECK. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi. *Acta Materialia* [online]. 1998, **47**(1), 199-209 [cit. 2016-04-08]. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00325-5. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645498003255>
- [12] Johnson Matthey Medical Components. *Measuring Transformation Temperatures in Nitinol Alloys* [online]. [cit. 2016-04-09]. Dostupné z: <http://jmmmedical.com/resources/211/Measuring-Transformation-Temperatures-in-Nitinol-Alloys.html>
- [13] ELAHINIA, Mohammad H., Mahdi HASHEMI, Majid TABESH a Sarit B. BHADURI. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in Materials Science* [online]. 2012, **57**(5), 911-946 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.11.001. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642511001058>
- [14] MALETTA, Carmine a Franco FURGIUELE. 1D Phenomenological Modeling of Shape Memory and Pseudoelasticity in NiTi Alloys. *Smart Actuation and Sensing Systems - Recent Advances and Future Challenges* [online]. InTech, 2012 [cit. 2016-04-10]. DOI: 10.5772/51283. ISBN 978-953-51-0798-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/smart-actuation-and-sensing-systems-recent-advances-and-future-challenges/1d-phenomenological-modeling-of-shape-memory-and-pseudoelasticity-in-niti-alloys>
- [15] TURZO, Kinga. Surface Aspects of Titanium Dental Implants. *Biotechnology - Molecular Studies and Novel Applications for Improved Quality of Human Life* [online]. InTech, 2012 [cit. 2016-04-11]. DOI: 10.5772/29288. ISBN 978-953-51-0151-2. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/biotechnology-molecular-studies-and-novel-applications-for-improved-quality-of-human-life/surface-aspects-of-titanium-dental-implants>
- [16] SHABALOVSKAYA, Svetlana A., Gianni C. RONDELLI, Andreas L. UNDISZ, James W. ANDEREGG, Thomas D. BURLEIGH a Markus E. RETTENMAYR. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces. *Biomaterials* [online]. 2009, **30**(22), 3662-3671 [cit. 2016-04-12]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.03.034. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961209003056>
- [17] MOHD JANI, Jaronie, Martin LEARY, Aleksandar SUBIC a Mark A. GIBSON. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design*



[online]. 2014, **56**, 1078-1113 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.11.084. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306913011345>

[18] Vascular Surgery Associates, LLC. *Balloon Angioplasty* [online]. [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: <http://www.vascularsurgeryassociates.net/balloon-angioplasty/>

[19] SRIVASTAVA, Arvind K., Zhiqing YANG, Dominique SCHRYVERS a Jan VAN HUMBEECK. Effect of annealing on cold-rolled Ni–Ti alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2008, **481-482**, 594-597 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/j.msea.2006.12.216. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509307012713>

[20] VÁŇOVÁ, Petra. *Základy tepelného zpracování*. Ostrava, 2011. Studijní opora. VŠB - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství.

[21] JIANG, Shuyong, Yanqiu ZHANG, Lihong ZHAO a Yufeng ZHENG. Influence of annealing on NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation. *Intermetallics* [online]. 2013, **32**, 344-351 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1016/j.intermet.2012.07.025. ISSN 09669795. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979512003135>

[22] LIU, Yinong a S.P. GALVIN. Criteria for pseudoelasticity in near-equiatomic NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia* [online]. 1997, **45**(11), 4431-4439 [cit. 2016-04-25]. DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00144-4. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645497001444>

[23] MENG, Ling Jie, Yan LI, Xin Qing ZHAO a Hui Bin XU. Effects of Annealing on Phase Transformation and Mechanical Behaviors of NiTi Shape Memory Alloy Ultra Thin Sheet. *Materials Science Forum* [online]. 2007, **546-549**, 2257-2260 [cit. 2016-03-31]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.546-549.2257. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.546-549.2257>

[24] ZHENG, Yufeng, Fei JIANG, Li LI, Hong YANG a Yinong LIU. Effect of ageing treatment on the transformation behaviour of Ti–50.9at.% Ni alloy. *Acta Materialia* [online]. 2008, **56**(4), 736-745 [cit. 2016-03-31]. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.10.020. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407007112>

[25] LI, D.Y. a L.Q. CHEN. Morphological evolution of coherent multi-variant Ti<sub>11</sub>Ni<sub>14</sub> precipitates in Ti-Ni alloys under an applied stress—a computer simulation study. *Acta*

*Materialia* [online]. 1998, **46**(2), 639-649 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1016/S1359-6454(97)00241-3. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645497002413>

[26] LIU, Xiaopeng, Yinong WANG, Dazhi YANG a Min QI. The effect of ageing treatment on shape-setting and superelasticity of a nitinol stent. *Materials Characterization* [online]. 2008, **59**(4), 402-406 [cit. 2016-03-30]. DOI: 10.1016/j.matchar.2007.02.007. ISSN 10445803. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580307000836>

[27] Confluent Medical Technologies. *NITINOL COMPONENT MANUFACTURING: Nitinol Material Properties* [online]. 2016 [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <https://confluentmedical.com/capabilities/nitinol-component-manufacturing/>

[28] BHAGYARAJ, J., K.V. RAMAIAH, C.N. SAIKRISHNA, S.K. BHAUMIK a GOUTHAMA. Behavior and effect of Ti<sub>2</sub>Ni phase during processing of NiTi shape memory alloy wire from cast ingot. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **581**, 344-351 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.07.046. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813016599>

[29] ADHARAPURAPU, R. R. a K. S. VECCHIO. Superelasticity in a New BioImplant Material: Ni-rich 55NiTi Alloy. *Experimental Mechanics* [online]. 2007-5-8, **47**(3), 365-371 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1007/s11340-006-9004-x. ISSN 0014-4851. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11340-006-9004-x>

[30] JIANG, Shu-yong, Yan-qiu ZHANG, Ya-nan ZHAO, Si-wei LIU, Li HU a Cheng-zhi ZHAO. Influence of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2015, **25**(12), 4063-4071 [cit. 2016-05-01]. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)64056-0. ISSN 10036326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632615640560>

## Přehled použitých značek, veličin a jejich jednotek

<u>Značka</u>	<u>Jednotka</u>	<u>Veličina (význam)</u>
<i>Nitinol</i>	-	Běžné označení slitiny NiTi ( <b>N</b> ick <b>e</b> l <b>T</b> itanium <b>N</b> aval <b>O</b> rdnance <b>L</b> aboratory)
<i>SMA</i>	-	Shape Memory Alloys – slitiny vykazující jev tvarové paměti
<i>SME</i>	-	Shape Memory Effect – Jev (efekt) jednocestné tvarové paměti
<i>TWSME</i>	-	Two-Way Shape Memory Effect – Dvoucestný tvarově paměťový efekt
<i>SE</i>	-	Superelasticita
<i>PE</i>	-	Pseudoelasticita
<i>SIM</i>	-	Stress-Induced Martensite – Napětově indukovaný martenzit
<i>KSC</i>	-	Kubická stereocentrická mříž; kubická prostorově orientovaná mříž
<i>B2</i>	-	Krystalografický typ vysoce uspořádané kubické struktury
<i>CsCl</i>	-	Krystalografický typ vysoce uspořádané kubické struktury
<i>B19'</i>	-	Krystalografický typ monoklinické struktury
<i>R-fáze</i>	-	Romboedrická fáze (martenzitická) v NiTi
$A_s$	[°C]	Austenite start – Počáteční teplota austenitické přeměny
$A_f$	[°C]	Austenite finish – Konečná teplota austenitické přeměny
$M_s$	[°C]	Martensite start – Počáteční teplota martenzitické přeměny
$M_f$	[°C]	Martensite finish – Konečná teplota martenzitické přeměny
$M_d$	[°C]	Maximální teplota pro vznik napětově indukovaného martenzitu
$R_s$	[°C]	R-phase start – Počáteční teplota vzniku R-fáze při ochlazování
$R_f$	[°C]	R-phase finish – Konečná teplota vzniku R-fáze při ochlazování
$R_s'$	[°C]	R-phase reverse transformation start – Počáteční reverzní teplota vzniku R-fáze při ohřevu
$R_f'$	[°C]	R-phase reverse transformation finish – Konečná reverzní teplota vzniku R-fáze při ohřevu
$T_M$	[°C]	Melting Temperature – Teplota tavení
$\rho$	[g·cm <sup>-3</sup> ]	Hustota látky
$\lambda$	[W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	Tepelná vodivost
$\alpha$	10 <sup>-6</sup> ·[K <sup>-1</sup> ]	Koeficient tepelné roztažnosti
$\zeta$	[Ω·m]	Rezistivita (Měrný elektrický odpor)
$H_{tr}$	[J·K <sup>-1</sup> ]	Transformační entalpie
$Re$	[MPa]	Mez kluzu
$Rm$	[MPa]	Mez pevnosti
$\sigma_M$	[MPa]	Označení meze kluzu při zatížení
$\sigma_R$	[MPa]	Kritické napětí při odtížení

$\sigma$	[MPa]	Aplikované napětí, zatížení
$\sigma_o$	[-]	Směrodatná odchylka
$\varepsilon$	[%]	Deformace
$A$	[%]	Prodloužení po přetržení
$E$	[GPa]	Youngův modul pružnosti
$G$	[GPa]	Modul pružnosti ve smyku
$\nu$	[-]	Poissonovo číslo
$HV\ 0,1$	[-]	Tvrlost dle Vickerse při zatížení 0,1 kg (cca 0,981 N)
$p$	[Pa]	Tlak
$T$	[°C]	Teplota
$\Delta T$	[°C]	Změna teploty
$\Delta V$	[m <sup>3</sup> ]	Změna objemu
$\Delta L$	[m]	Změna délky (Prodloužení)
$\Delta E$	[J]	Změna celkové energie
$\Delta G$	[J]	Změna Gibbsovy volné energie
$\Delta H$	[J]	Změna entalpie
$\Delta S$	[JK <sup>-1</sup> ]	Změna entropie
316L	-	Nerezová chirurgická ocel, často používaná v biomedicíně
Ar	-	Argon
O <sub>2</sub>	-	Kyslík
TiO <sub>2</sub>	-	Oxid titaničitý
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Oxid hlinitý
SiC	-	Karbid křemíku
HF	-	Kyselina fluorovodíková
HNO <sub>3</sub>	-	Kyselina dusičná
CH <sub>3</sub> COOH	-	Kyselina octová
Å	10 <sup>-10</sup> [m]	Ångström – jednotka délky
VAR	-	Vacuum Arc Remelting – Obloukové tavení ve vakuu
VIM	-	Vacuum Induction Melting – Vakuově indukční tavení
EBM	-	Electron Beam Melting – Tavení svazkem elektronů
CS	-	Conventional Sintering – Konvenční slinování
SLS	-	Selective Laser Sintering – Selektivní laserové slinování
SLM	-	Selective Laser Melting – Selektivní laserové tavení
SHS	-	Self-propagating High Temperature Synthesis – Samošířící se vysoko teplotní syntéza
HIP	-	Hot Isostatic Pressing – Izostatické lisování za tepla
SPS	-	Spark Plasma Sintering – Plazmové slinování
MIM	-	Metal Injection Molding – Injekční vstřikování kovového prášku
LENS	-	Laser Engineered Net Shaping – Laserově řízené přesné



		tvarování
<i>SEM</i>	-	Skenovací elektronová mikroskopie
<i>TEM</i>	-	Transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie
<i>EDX</i>	-	Energiově disperzní RTG analýza
<i>DSC</i>	-	Diferenciální skenovací kalorimetrie
$X_{Ni}$	-	Molární zlomek Ni
<i>at. %</i>	[%]	Atomární procenta
<i>hm. %</i>	[%]	Hmotnostní procenta
„Ni-rich alloys“	-	Označení pro slitiny NiTi s větším zastoupením Ni
„Ti-rich alloys“	-	Označení pro slitiny NiTi s větším zastoupením Ti
$Ti_2Ni_3$	-	Precipitáty pozorované při procesech stárnutí u NiTi slitin
$Ti_3Ni_4$	-	Precipitáty pozorované při procesech stárnutí u NiTi slitin
$Ti_{11}Ni_{14}$	-	Precipitáty pozorované při procesech stárnutí u NiTi slitin
<i>SE508</i>	-	Výrobní označení slitiny NiTi - 50,8 at. % Ni (Nitinol Devices & Components)
<i>ST</i>	-	Solution Treatment – rozpouštěcí žíhání
„Aging“	-	Stárnutí – Typ tepelného zpracování